

ÉRIK A, N° 846.
N° D'ORDRE :
1611.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Alexandre TRAVERS,

Ancien Élève de l'École Normale supérieure,

Agréé des Sciences physiques.

Professeur au Lycée de Clermont-Ferrand.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES DE CHIMIE ANALYTIQUE RELATIVES
AUX ACIERS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 mai 1919, devant la Commission d'Examen.

MM. LE CHATELIER, *Président.*

COTTON,

MATIGNON,

Examineurs.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET C^e, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1919

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Alexandre TRAVERS,

Ancien Élève de l'École Normale supérieure,

Agréé des Sciences physiques.

Professeur au Lycée de Clermont-Ferrand.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES DE CHIMIE ANALYTIQUE RELATIVES
AUX ACIERS.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 31 mai 1949, devant la Commission d'Examen.



MM. LE CHATELIER,
COTTON,
MATIGNON,

Président.

Examineurs.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1949

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

MM.

Doyen..... P. APPELL, Professeur. Mécanique analytique et Mécanique céleste.

Professeurs honoraires. P. PUISEUX, CH. VELAIN.

	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathém. et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	GASTON BONNIER.....	Botanique.
	KÉNIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOUSSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
Professeurs	GABRIEL BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	ÉMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CL. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	LEBESQUE.....	Application de l'Analyse à la Géométrie.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	N.....	Histologie.
	N.....	Mathématiques générales.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
Professeurs adjoints	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).

Secrétaire..... D. TOMBECK.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE.

A MA MÈRE.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

MM.

Doyen..... P. APPELL, Professeur. Mécanique analytique et Mécanique céleste.

Professeurs honoraires. P. PUISEUX, Ch. VELAIN.

	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathém. et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	GASTON BONNIER.....	Botanique.
	KÖENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSEY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER...	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND..	Chimie biologique.
Professeurs	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	ÉMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	Ch. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	LEBESQUE.....	Application de l'Analyse à la Géométrie.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	N.....	Histologie.
	N.....	Mathématiques générales.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
Professeurs adjoints ...	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).

Secrétaire..... D. TOMBECK.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE.

A MA MÈRE.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

DE CHIMIE ANALYTIQUE

RELATIVES AUX ACIERS.

INTRODUCTION.

L'étude présente a pour objet la recherche de méthodes de dosages rapides permettant de suivre scientifiquement le travail d'élaboration de l'acier.

Nous nous permettons de rappeler que deux appareils sont employés pour cette fabrication, la cornue Bessemer, les fours à sole.

La composition chimique de l'acier Bessemer ne semble pas pouvoir être réglée d'une façon vraiment scientifique; les réactions sont trop rapides pour qu'on puisse les suivre pendant leur cours; on est contraint de s'en rapporter à des observations plus ou moins empiriques. Toutefois, dans le procédé Bessemer basique, il a été depuis longtemps reconnu indispensable d'avoir à sa disposition un procédé de dosage rapide du phosphore, considéré comme impureté principale, et permettant de déclasser les coulées trop riches en phosphore, *avant le passage au blooming*. Quant aux autres impuretés, les

méthodes de dosage rapides permettent de les déterminer *avant le laminage*, mais non pendant le cours de l'opération; par suite il ne peut en résulter que des déclassements, et non des améliorations dans l'élaboration du métal. C'est une des raisons pour lesquelles l'acier Bessemer est rarement utilisé dans les fabrications délicates, où les conditions de réception sont difficiles.

Les fours à sole, au contraire (fours Martin, fours électriques), sont appelés de plus en plus à supplanter les fours à creuset, en fournissant, comme ces derniers, des aciers de qualité, aciers spéciaux et aciers au carbone.

Autrefois, on n'y fabriquait guère que des aciers doux ou extra-doux, les aciers spéciaux en particulier étaient tous obtenus dans les fours à creusets. Cette fabrication, terriblement coûteuse en raison de la pureté des matières premières, de l'énormité de la main-d'œuvre par rapport au tonnage obtenu, est destinée à disparaître. Par contre, dans l'emploi du four à sole, la perfection exigée des qualités mécaniques de l'acier, qui est liée à la très faible teneur du métal en impuretés, telles que soufre, phosphore, oxygène, les tolérances étroites des Cahiers des charges, la nécessité d'abaisser le prix de revient en diminuant le nombre des coulées déclassées, obligent à connaître d'une façon rigoureuse, scientifique, la composition des bains.

Les observations purement empiriques ne suffisent plus; si l'œil du contremaître peut apprécier 0,150 phosphore pour 100, sur éprouvettes spéciales, dans le cas des aciers doux, il est incapable d'affirmer par exemple que la teneur en phosphore est inférieure à 0,030; sans doute, l'examen de la cassure de la plaquette, obtenue par forgeage de l'éprouvette d'essai, fournit des renseignements non négligeables, mais qui sont incomplets, sinon imprécis. D'ailleurs, « en pratique les choses ne se passent pas ainsi; le contremaître regarde d'abord, et avant tout sa montre,

puis l'éclat de la voûte du four, l'aspect de la flamme, le bouillonnement de la scorie, l'état du ringard à sa sortie du bain d'acier, l'allure du métal pendant sa solidification dans la lingotière d'essai, l'aspect de la cassure de la galette, la direction du vent, etc., en un mot, il regarde tout et rien, puis brusquement il dit, « Ça y est » et donne l'ordre de couler; s'il a un peu d'expérience il ne se trompe pas trop souvent, mais on ne comprend pas trop comment il y arrive ⁽¹⁾.

Il importe que le jeune ingénieur, appelé à diriger une fabrication, puisse surveiller la marche du four en connaissance de cause; il ne faut pas qu'il se trouve en état d'infériorité devant le contremaître ou le vieil ouvrier qui a l'habitude du four; or la formation *empirique*, si elle est possible, est longue, et combien incertaine.

C'est afin de permettre de suivre d'une façon scientifique la décarburation, la déphosphoration, la désulfuration, etc., que nous avons mis au point les méthodes que nous présentons; le problème de la détermination rapide du soufre, par exemple, nous fut posé à une époque où les « entrées » de limailles étaient très sulfureuses; la désulfuration au four Martin étant une opération longue et très coûteuse, en raison de la température élevée à laquelle il faut *maintenir le four*, il importait de pouvoir sans retard connaître la composition du bain, de façon à déclasser ou non la coulée, dès la fusion.

Le dosage rapide du manganèse et du chrome a permis de suivre toute une série de fabrications d'aciers au chrome.

Enfin, nous avons cherché à améliorer, et à accélérer en même temps, les procédés de dosage de certains métaux spéciaux, tels que molybdène et vanadium.

Nous avons fait précéder l'exposition de ces méthodes

(1) H. LE CHATELIER, *La Technique moderne*, septembre 1918, p. 395.

d'un examen critique des procédés habituellement employés.

Ces études ont été faites au laboratoire des Établissements Schneider, au Creusot.

Nous tenons à remercier ici la Direction générale qui a bien voulu en autoriser la publication.

PREMIÈRE PARTIE.

RECHERCHES RELATIVES AU DOSAGE DES ÉLÉMENTS FONDAMENTAUX (C, S, Mn, P).

I. — Dosage du carbone total dans les aciers et les fontes.

Les deux méthodes qui, à l'heure actuelle, semblent être uniquement appliquées sont :

- 1^o La méthode par oxydation au moyen de l'acide sulfochromique;
- 2^o La méthode par combustion dans l'oxygène.

I. — OXYDATION PAR LE MÉLANGE SULFOCHROMIQUE.

Les procédés utilisant l'oxydation du carbone par le mélange sulfochromique sont de deux sortes :

1^o *Le fer est séparé préalablement, soit par dissolution dans une liqueur de chlorure double de cuivre et d'ammonium, soit par volatilisation dans un courant de chlore. Le résidu est ensuite brûlé par le mélange sulfochromique.*

Dans ces conditions, *tout le carbone est brûlé à l'état de gaz carbonique.*

2° On attaque *directement* l'acier ou la fonte par le mélange sulfochromique.

a. Les gaz dégagés sont recueillis sur la cuve à KOH; la diminution de volume produite par l'absorption dans la potasse donne le gaz carbonique produit (méthode Wiborg).

b. Les gaz dégagés, avant de barboter dans un tube de Liebig renfermant une solution concentrée de potasse, sont brûlés par passage dans un tube capillaire de platine chauffé au rouge [méthode indiquée par LEDEBUR, *Les laboratoires sidérurgiques* (traduction, Dunod et Pinat, Paris 1914, p. 108)].

Nous montrerons, dans une étude que nous publierons ultérieurement, que la méthode Wiborg, *qui est appliquée en France dans un certain nombre de laboratoires industriels*, ne donne des résultats corrects que dans des conditions toutes particulières. Nous avons rencontré des cas où le carbone non dosé, se dégageant à l'état de carbures d'hydrogène ou d'oxyde de carbone, dépasse 10 pour 100 du carbone total, et atteint parfois près de 50 pour 100.

La méthode indiquée par Ledebur fournit au contraire un dosage exact du carbone total; on retrouve en effet; par ce procédé, les résultats donnés par la méthode de combustion (*voir* Tableau ci-après).

Les expériences que nous citons ont été faites comme il suit : la limaille introduite dans un ballon de Corleiss était chauffée avec le mélange :

200^{cm³} acide sulfochromique (940^{cm³} SO⁺H² à 66° B., 370^{cm³} d'eau, 45^g CrO³);

40^{cm³} solution saturée de CrO³ (1^g CrO³ dans 620^{cm³} d'eau);

40^{cm³} d'acide phosphorique.

Les gaz, chassés par un courant d'oxygène pur, traversaient un tampon d'amianté platinée, renfermé dans

un tube de quartz chauffé au rouge par un chalumeau. Après passage dans des tubes desséchants (ponce sulfurique, anhydride phosphorique), ils barbotaient dans une solution de KOH (tube de Liebig), un tube de chaux sodée assurait la parfaite absorption de CO_2 :

	Poids de la prise.	Méthode par combust.	Méthode Wiborg.	Méthode Wiborg avec combustion des gaz.
Fonte Thomas (Si 0,46; P 2,4)	3	2,88	2,82	2,890
Fonte blanche (Si 0,26; Mn 0,12)	3	3,580	3,260	3,585
Acier à roulement à billes (Mn 0,300; Cr 1,5)	4	0,980	0,870	0,990
Acier à haute teneur en chrome (Mn 0,24; Cr 7,3)	4	0,640	0,450	0,660
Acier au carbone (Mn 0,59)	5	0,475	0,455	0,470
Fonte grise (Si 1,14; Mn 0,42)	3	3,180	3,030	3,160

2. — MÉTHODE PAR COMBUSTION DANS L'OXYGÈNE.

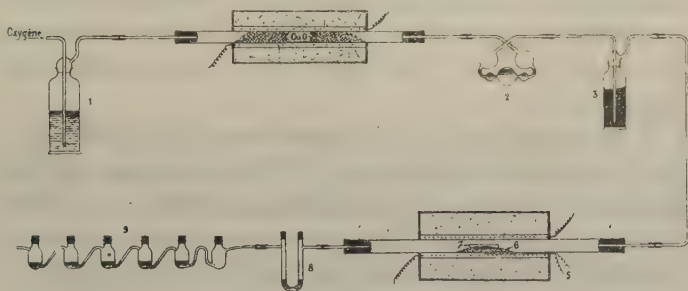
La méthode par combustion dans l'oxygène commence à être appliquée dans un grand nombre d'usines; on peut prévoir que dans un avenir rapproché, elle sera universellement adoptée en raison de son *exactitude*, de sa *simplicité*, et de son emploi pour *tous* les produits sidérurgiques (tandis que la méthode par oxydation à l'acide sulfochromique est inapplicable à la plupart des ferro-alliages).

MM. Malher et Goutal effectuent la combustion sous pression dans un obus calorimétrique ⁽¹⁾. Les résultats obtenus sont très précis; malheureusement l'appareil

(¹) *Revue de Métallurgie*, n° 10, octobre 1912.

est assez coûteux et nous paraît trop délicat pour être mis entre les mains de simples manipulateurs.

Nous croyons que le dispositif que nous allons décrire est plus simple; la chambre à combustion est un tube réfractaire, placé à l'intérieur d'un four électrique; la plupart des usines d'Amérique emploient ce dispositif; beaucoup d'industriels reculent devant l'achat du four, parce que le four type, modèle Herœus, celui que décrit Ledebur (*loc. cit.*, p. 113), est à résistance de platine. Il n'est pas du tout nécessaire d'utiliser des spirales de platine, le chromel dont nous indiquons la composition plus loin est l'alliage désiré (tous les fours de la maison « Hoskins » sont en chromel).



Dosage du carbone par combustion.

LÉGENDE. — 1, Barboteur à potasse; 2, tube de Liebig renfermant de la potasse; 3, coton de verre destiné à arrêter l'entraînement vésiculaire de potasse; 4, rondelles en terre réfractaire; 5, pyromètre Le Chatelier; 6, sable de Nemours, calciné; 7, nacelle en porcelaine; 8, tube à acide sulfochromique; 9, absorbeur à boules, avec boule de sûreté.

Le procédé tel que nous l'avons *mis au point* fournit à la fois des résultats *très rapides* et *très précis*.

L'acier en copeaux, ou en limaille, pas trop épais, est introduit dans un tube en porcelaine vernissé chauffé électriquement, et parcouru par un courant d'oxygène *purifié*.

Les gaz de la combustion traversent à leur sortie un tube à acide sulfochromique ⁽¹⁾ destiné à arrêter SO_2 ; ils barbotent ensuite dans une lessive de potasse titrée, renfermée dans un laveur à 5 ou 8 boules, de la forme indiquée dans la figure. Ce laveur assure une absorption *méthodique* du gaz carbonique, et permet d'arrêter entièrement ce dernier; le schéma ci-dessus montre l'ensemble de l'appareil.

La combustion ne se produit instantanément que si la température du tube est au moins égale à 1050° . Si l'on mélange la limaille à de l'oxyde de cuivre, on peut abaisser la température de combustion à 950° - 1000° . L'oxyde de cuivre facilite d'ailleurs la combustion, en donnant à cette température, de l'oxygène; grâce à lui, même des copeaux relativement épais brûlent entièrement. Il est d'ailleurs nécessaire dans la combustion des ferrochromes et des ferrosiliciums.

Nous l'obtenons parfaitement exempt de carbone, en précipitant avec ménagement de l'hydrate de cuivre d'une solution de sulfate, au moyen d'ammoniaque; on calcine l'hydrate desséché, de façon à obtenir une poudre noir foncé et légère; on s'assure par des essais à blanc qu'il ne renferme aucune trace de matières organiques ⁽²⁾.

⁽¹⁾ On utilise la solution indiquée à la page précédente.

⁽²⁾ Nous donnons quelques détails complémentaires sur l'installation.

Purification de l'oxygène. — L'oxygène provenant d'un réservoir sous pression, passe sur une colonne d'oxyde de cuivre, chauffée au rouge sombre dans un four électrique; il barbote dans une solution de KOH renfermée dans un tube de Liebig et traverse ensuite du coton de verre destiné à arrêter l'entraînement vésiculaire de potasse.

Four électrique. — Le four est un four en « chromel » alliage Ni, Cr, à 15 pour 100 de chrome environ.

Le chromel diffère du nichrome par sa très faible teneur en fer, 1 pour 100 environ, et sa teneur en chrome plus élevée. Voici par

MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE. — *Détermination de l'essai à blanc.* — Le four étant porté à la température indiquée, on fait passer un courant d'oxygène pendant environ 20 à 30 minutes; on adapte alors à la suite du tube à acide sulfochromique l'appareil absorbeur, renfermant un volume connu (25cm^3 par exemple) de la solution de potasse ⁽¹⁾; on maintient le courant de gaz pendant 10 minutes; on titre l'excès d'alcali avec la solution correspondante d'acide chlorhydrique indiquée plus loin; si l'on obtient le même résultat (à 1 ou 2 dixièmes de centimètre cube près) que dans le titrage *direct* de la potasse, l'appareil est prêt à fonctionner. S'il n'en est pas ainsi, on continue à faire passer de l'oxygène, pour débarrasser le tube des traces de matières organiques qu'il renferme encore, et l'on recommencé la même expérience ⁽²⁾.

exemple l'analyse d'un échantillon de chromel : Mn 3,5; Cr 16,5; Fe 1,2; Ni 79.

Il est très robuste; nous avons eu l'exemple de fours *ayant duré 3 mois, malgré une marche continue.*

Les bouchons de caoutchouc sont préservés par une série de rondelles en terre réfractaire.

Nacelles. — Nous utilisons des nacelles en porcelaine, sacrifiées à chaque opération. On évite qu'elles ne collent au tube en interposant du sable blanc, *soigneusement calciné.*

Pyromètre. — La température du tube à combustion est déterminée à l'aide d'un pyromètre Le Chatelier; pour assurer sa conservation on le loge extérieurement au tube, comme l'indique le schéma.

Ce pyromètre est gradué par comparaison avec un pyromètre placé à l'intérieur du four.

⁽¹⁾ Pour les aciers, nous utilisons une liqueur renfermant environ 20^{e} de potasse en plaques, par litre d'eau.

Pour les fontes, on utilise une solution deux fois plus concentrée; *la fraction de l'alcali neutralisée par le gaz carbonique, doit représenter le $\frac{1}{3}$ seulement, environ, de l'alcali total.*

⁽²⁾ Si le four à combustion est chauffé par un chalumeau à gaz,

On introduit alors dans le four la nacelle renfermant l'acier ou la fonte recouverte d'une couche d'oxyde de cuivre, l'absorbeur étant relié au tube à acide sulfochromique; *on force ensuite le courant d'oxygène* (une pince de Mohr permet le réglage, si l'on ne règle pas avec le détendeur), de façon à *maintenir* une vitesse de dégagement de 1 à 2 bulles par seconde.

En quelques minutes l'acier est brûlé. *Au bout de 10 minutes*, tout le gaz carbonique produit est chassé, et l'on peut faire le dosage.

Dosage. — On précipite le carbonate formé par addition d'une solution *concentrée* de Ba Cl^2 (100^g au litre); une telle solution permet de précipiter quantitativement même des *traces* de carbonate (0^{mg},1 à 0^{mg},2 de carbone).

L'excès d'alcali libre (potasse ou eau de baryte) est titré avec la solution de HCl, en présence de phtaléine (4 à 5 gouttes d'une solution à 2 pour 1000). On a soin de verser *lentement* l'acide, *en agitant énergiquement*; dans ces conditions, le carbonate de baryte n'est pas attaqué.

Nous employons une liqueur de HCl telle que $1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{g}},001 \text{ C}$, c'est-à-dire donnant directement par simple lecture la teneur en carbone pour 100, si l'attaque est faite sur 1^g.

Cette liqueur correspond volume à volume à une liqueur de $\text{CO}^3 \text{Na}^2$ *chimiquement pur*, à 8^g,875 par litre, le titrage étant effectué en présence d'hélianthine.

Supposons que dans l'essai à blanc (25^{cm}³ de KOH), on ait utilisé n^{cm^3} de la liqueur d'acide chlorhydrique, et

l'essai à blanc peut différer du titrage direct de la potasse, de plus d'une à deux divisions. Il se produit en effet, même à travers les tubes de porcelaine vernissée, de l'endosmose de gaz non brûlés (CH^4 , H); le régime permanent étant atteint, la correction reste constante.

que, dans le dosage de l'acier, le titrage de l'alcali en excès ait exigé n' cm³ du même acide. La teneur en carbone pour 100 est

$$\frac{(n - n') 0,1}{\dots}$$

si la prise est de 1^g.

Exemples :

	Poids de la prise.	Carbone pour 100.
Acier spécial (Cr 0,750).....	2 ^g	$\left\{ \begin{array}{l} 0,230 \\ 0,235 \end{array} \right.$
Acier spécial (Cr 3,5; W 18,5; V 1).....	1	$\left\{ \begin{array}{l} 0,710 \\ 0,710 \end{array} \right.$
Acier au carbone.....	0,5	$\left\{ \begin{array}{l} 1,310 \\ 1,290 \end{array} \right.$
Fonte grise (Si 1,8; Mn 0,6).....	0,5	$\left\{ \begin{array}{l} 2,980 \\ 2,960 \end{array} \right.$

Précision. — L'erreur absolue du dosage, représentée par l'erreur de virage, est de 0,010 pour 100 de carbone, soit une division ⁽¹⁾, en supposant la manipulation correcte; les résultats obtenus sont très fidèles, à 1 dixième de centimètre cube près. On peut donc affirmer que le chiffre de carbone est connu avec certitude à 0,020 près, approximation suffisante dans tous les cas.

La pesée du gaz carbonique, dans les aciers à teneur < 0,500 pour 100, ne fournit pas de résultat plus précis, même si l'on brûle 3^g d'acier; en effet on ne peut pas, dans les conditions habituelles de l'industrie, affirmer plus du demi-milligramme sur la pesée; seul le milligramme est connu avec certitude et l'approximation est du même ordre que dans la méthode volumétrique.

D'autre part, le dosage volumétrique est plus rapide, le titrage demandant à peine 1 minute.

⁽¹⁾ Il nous arrivera, dans ce travail, d'employer l'expression « une division »; à moins d'indication contraire, il s'agira de $\frac{1}{10}$ de centimètre cube.

Dans le cas des teneurs plus élevées, la méthode pondérale est plus précise; si l'on emploie en effet le dosage volumétrique, on ne peut songer à utiliser une solution de potasse trop concentrée, en raison du volume énorme d'acide chlorhydrique qu'il faudrait utiliser; par suite, on ne peut pas augmenter la prise.

Mais pour ces teneurs élevées, l'erreur *relative* reste néanmoins très faible; l'approximation est encore tout à fait suffisante.

Remarque. — Dans le cas des dosages destinés à régler une fabrication, on peut se dispenser de purifier l'oxygène, ce qui simplifie l'appareil; les résultats restent connus *certainement*, à une approximation *au moins* égale à 0,050 pour 100, à condition bien entendu qu'on se soit assuré que le tube ne renferme aucune trace de matière organique.

II. — Dosage du soufre dans les aciers.

Le soufre est un élément nuisible à l'acier, qui le rend « rouverin », la plupart des aciers de qualité en renferment moins de 0,040 pour 100. On a donc à doser des teneurs très faibles.

Si l'on part de limailles ou de riblons très sulfureux, la désulfuration au four Martin est une opération très longue et très coûteuse; on élimine en effet le soufre à l'état de sulfure de calcium, en faisant des laitiers très calcaires; or, à mesure que la proportion de chaux que renferment ces derniers augmente, leur fusibilité diminue, d'où nécessité d'élever la température. Si l'on veut éviter de trop grands frais, consommation de gaz, détérioration du four, on a donc intérêt à déclasser ⁽¹⁾ les coulées dès la

¹⁾ C'est-à-dire à changer leur destination.

fusion, si cela *est possible*; il importe par suite d'être renseigné rapidement sur la teneur en soufre.

Les deux méthodes généralement utilisées en France sont :

a. La méthode Rollet : transformation du soufre en H^2S , dans un courant d'hydrogène, additionné d'un peu de gaz carbonique ($\frac{1}{3}$ en volume), à température voisine de 1100° ; dosage volumétrique de H^2S par précipitation à l'état de Ag^2S , dans une liqueur *titrée* de NO^3Ag .

b. La méthode, dite *d'évolution*, attaque du métal par HCl ; le gaz produit, additionné d'hydrogène et de gaz carbonique, traverse un tube de porcelaine chauffé au rouge; H^2S produit est transformé en ZnS ou CdS , qu'on dose iodométriquement.

La méthode Rollet, dont nous avons suivi l'application de très près, fournit d'excellents résultats, à condition seulement :

1^o Que l'hydrogène, le gaz carbonique soient rigoureusement exempts d'impuretés telles que AsH^3 , PH^3 , H^2S , etc.

Par passage de ces gaz dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, et barbotage ultérieur dans des laveurs à MnO^4K , et à NO^3Ag , on les purifie convenablement.

2^o Que la température soit assez élevée (1100° environ) et la limaille pas trop épaisse.

L'expérience demande environ 1 heure.

La méthode d'évolution est un peu plus rapide, mais elle nous a paru beaucoup plus délicate; l'attaque exige en effet un volume d'acide relativement grand ($30\text{cm}^3 \text{HCl}$ à 22°B. , $6\text{cm}^3 \text{SO}^4 \text{H}^2$ pour une prise de 5^g), or il est très rare que ces acides et en particulier HCl , qui distille dans la réaction, soient sans action sur l'iode; l'essai à blanc, même avec des acides purs, est loin d'être négligeable (évalué en soufre, il atteint facilement 0,010,

0,015 pour 100 et même davantage). Les résultats ont donc besoin d'être contrôlés de très près, et la méthode Rollet nous semble plus robuste.

Ces deux méthodes sont d'une application trop longue pour permettre de suivre une désulfuration. Le procédé que nous allons décrire nous a permis de renseigner la fabrication *en quelques minutes*, dans les mêmes conditions de rapidité que pour le manganèse, le phosphore, le carbone.

Nous brûlons le soufre dans un courant d'oxygène, à *très haute température* (1200° environ).

Dans ces conditions, on obtient tout le soufre à l'état de gaz sulfureux, qu'on dose par réaction sur une liqueur titrée d'iode.

L'appareil est des plus simples : le four qui sert à la combustion du carbone peut être utilisé à condition d'élever la température; l'oxygène industriel est simplement lavé dans une solution de potasse; le gaz sulfureux produit *traverse* un absorbeur à boules (du même type que celui déjà décrit), renfermant une solution d'iode.

Liqueurs utilisées. — La liqueur d'iode est telle que $1\text{ cm}^3 = 0^{\text{mg}},2$ de soufre (1^g,586 d'iode par litre).

L'iode non détruit est dosé avec une liqueur équivalente d'hyposulfite en présence d'amidon soluble; on obtient un virage très net, au vingtième de centimètre cube, malgré la dilution des liqueurs, grâce à l'emploi d'amidon soluble (1).

(1) On l'obtient commodément en chauffant pendant une demi-heure, à 180°-200°, de l'amidon avec un grand excès de glycérine (300^{cm} pour 10^g d'amidon).

Après refroidissement, on précipite l'amidon par l'alcool, on lave par décantation, on essore, on lave à l'alcool sur l'essoreuse, et l'on dissout le précipité *humide* dans l'eau bouillante.

Marche d'une expérience. — 1^o *Essai à blanc.* — Le four étant à la température voulue, on fait d'abord passer un courant d'oxygène pendant une dizaine de minutes. On adapte ensuite au tube de porcelaine l'absorbéur à boules, renfermant 25^{cm}³ de liqueur d'iode. On maintient le courant d'oxygène (2 à 3 bulles à la seconde) pendant 7 minutes; on titre ensuite l'iode libre.

La différence avec la valeur trouvée dans le titrage *direct* donne l'essai à blanc; on s'assure par une deuxième expérience qu'il est constant. Il est en général de deux divisions, soit en soufre 0,002 pour 100 pour une attaque de 2^e.

2^o *Dosage.* — On pèse 2^g, 3^g ou 4^g d'acier, que l'on place dans des nacelles assez épaisses, pour éviter qu'elles ne soient percées et collent au tube de porcelaine.

L'absorbéur étant mis en place, on introduit vivement la nacelle, et l'on force le courant d'oxygène, de façon à maintenir pendant toute l'expérience la même vitesse de dégagement (2 à 3 bulles à la seconde); la combustion, très vive, est accompagnée de lucurs, elle est complète en moins de 1 minute, et 4 à 5 minutes suffisent pour chasser SO² produit.

Expériences.

	Poids de la prise.	Méthode Rollet.	Méthode par combustion.	Méthode au SO ³ Ba.
Acier Martin	3 ^g	0,042	0,040	0,043
		0,040	0,043	0,042
	3	0,023	0,025	»
	3	0,012	0,010	»
	3	0,032	0,032	0,030
	3	0,050	0,046	»

Précision. — Les résultats obtenus sont connus à 0,005 près; dans des dosages de réglage de fabrication on peut même négliger l'essai à blanc qui est de l'ordre de 0,002.

La durée totale d'une expérience, y compris le perçage et la pesée, est inférieure à 10 minutes.

Remarque. — Deux des dosages indiqués dans le Tableau ont été faits par précipitation du soufre à l'état de SO^4Ba .

Dans ce but on a d'abord séparé le soufre par la méthode de MM. Carnot et Goutal (dissolution du fer par Cu Cl. 2 K Cl) ⁽¹⁾; l'expérience a été faite sur 10^g d'acier.

III. — Dosage du manganèse dans les produits sidérurgiques.

Les principales méthodes utilisées pour le dosage du manganèse dans les aciers et dans les fontes sont :

a. La méthode colorimétrique, applicable seulement aux aciers au carbone et aux fontes.

b. La méthode Volhard et ses modifications; nous montrerons qu'elle ne fournit de résultats précis que pour les teneurs en manganèse élevées, supérieures à 1 pour 100.

c. La méthode au chlorate, qui donne des résultats acceptables pour les teneurs en manganèse $\geq 0,5$ pour 100.

Nous allons d'abord rappeler le principe de chacune de ces méthodes; nous étudierons plus longuement les deux dernières et nous développerons ensuite la méthode au persulfate, dont nous avons précisé l'application, et que nous avons étendue à tous les produits sidérurgiques.

a. *Méthode colorimétrique.* — Elle est basée soit sur la transformation du manganèse en $\text{Mn O}^4\text{H}$, au moyen d'un oxydant tel que le tétraoxyde de bismuth ou l'oxyde de plomb, Pb O^2 ; soit sur la transformation du manganèse à l'état de métaphosphate *manganique*, de couleur violet améthyste (méthode Osmond) ⁽²⁾.

⁽¹⁾ CHESNEAU, *Principes d'analyse* (Paris, Béranger, 1912, p. 469).

⁽²⁾ D'autre part, Bi^2O^4 est un produit relativement coûteux, et dont la régénération n'est pas facile.

Ces méthodes fournissent d'excellents résultats pour les teneurs en manganèse ≤ 1 pour 100; aussi nous ne les étudierons pas.

La méthode utilisant l'oxydation du manganèse par PbO^2 est décrite dans Ledebur (*Les laboratoires sidérurgiques*, traduction, Paris, Dunod et Pinat, 1914, p. 147); l'oxydation du manganèse par Bi^2O^3 est décrite dans Chesneau (*Principes d'analyse*, Paris, Béranger, 1912, p. 477).

Nous leur reprochons seulement :

1^o De n'être pas assez rapides pour permettre de régler une fabrication : un dosage isolé demande de 30 à 45 minutes;

2^o De n'être applicables qu'aux aciers au carbone, ce qui nécessite l'emploi simultané de plusieurs méthodes dans un même laboratoire.

b. Méthode Volhard. — Si l'on traite lentement une solution neutre de SO^3Mn , chauffée presque à l'ébullition par une solution de MnO^4K , il se produit, après chaque goutte, un précipité dense d'oxyde de manganèse, dont la formation peut être représentée par le schéma suivant :



Pratique du dosage. — On attaque 1^g ou 2^g d'acier spécial, ou 0^g,5 de ferromanganèse par HCl à 22° B., on chauffe jusqu'à l'ébullition, puis on ajoute 1^g environ de ClO^3K pour oxyder tout le fer, on fait bouillir jusqu'à disparition de l'odeur de chlore, en s'assurant à l'aide du ferricyanure de potassium que tout le chlorure ferreux est oxydé; on rajoute de l'eau bouillante, on neutralise la solution, soit par du carbonate de chaux chimiquement pur (méthode Volhard), soit par de l'oxyde de zinc en

suspension dans l'eau et exempt de matières organiques (modification de Wolff) (1). Un léger excès de carbonate de chaux ou d'oxyde de zinc est nécessaire pour neutraliser l'acide chlorhydrique qui se forme pendant le titrage, d'après :



Pour le titrage, on emploie la même solution de MnO^4K que pour le dosage du fer ($1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{g}},010 \text{ Fe}$).

D'après l'équation (1), pour obtenir le titre en manganèse, il faut multiplier par 0,2952 le titre du MnO^4K en fer.

La fin du titrage est assez délicate à saisir, en raison du précipité en suspension; on doit verser le permanganate lentement, agiter la liqueur presque bouillante, laisser rassembler le précipité, et observer la liqueur surnageante; quand tout le manganèse est oxydé, elle se colore en rose.

Critique. — La méthode précédente convient pour les fers et les aciers renfermant plus de 1 pour 100 de manganèse, mais n'est pas recommandable pour les teneurs inférieures.

1° Nous allons montrer que pour obtenir des résultats exacts, il est nécessaire d'adopter un coefficient empirique, variable avec la teneur en manganèse.

Pour déterminer ce coefficient, nous sommes partis de la liqueur de base de MnO^4K servant au dosage du fer ($1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{g}},010 \text{ Fe}$) (2). Dans tout ce travail, cette liqueur jouera un rôle important.

(1) *Stahl und Eisen*, 1891, p. 377.

(2) On obtient cette liqueur en dissolvant $5^{\text{g}},650 \text{ MnO}^4\text{K}$ chimiquement pur dans 1 litre d'eau.

L'analyse de ce sel a fourni pour $0^{\text{g}},574 \text{ MnO}^4\text{K}$ $\left. \begin{array}{l} 0^{\text{g}},277 \\ 0^{\text{g}},275 \end{array} \right\}$ de Mn^3O^4 , ce qui correspond en manganèse à $0^{\text{g}},1983$ (théorique $0,1987$).

En traitant à chaud un volume connu de MnO^1K par HCl , on obtient une liqueur de MnCl^2 renfermant une teneur connue en manganèse; le manganèse est ensuite dosé par la méthode précédente (la neutralisation a été effectuée par le carbonate de chaux).

Volume de MnO^1K traité	Pourcentage de manganèse correspondant, calculé pour une prise de 15.	MnO^1K utilisé pour le titrage.	Titre en manganèse de la liqueur de permanganate.
^{cm³} 16,9.....	5 %	^{cm³} 16,5	0,303
33,8.....	10	32,7	0,305
50,7.....	15	48,8	0,307
67,6.....	20	64,1	0,310

Ainsi, le titre du permanganate à adopter varie avec la teneur en manganèse de l'échantillon, croît avec elle, et est, dans tous les cas, supérieur au coefficient déduit de l'équation (1) donnée habituellement : il est vraisemblable que l'oxyde de manganèse précipité n'est pas entièrement MnO^2 . Ce dernier étant à fonction acide peut donner, avec les bases des combinaisons salines, $x\text{MnO}^2.y\text{RO}$, où R peut être du manganèse; dans cette hypothèse, tout le manganèse n'est pas oxydé à l'état de MnO^2 , et le coefficient, 0,295, calculé d'après l'équation (1), est trop faible.

2° *La méthode n'offre aucune sensibilité.* — En effet, le virage n'est net qu'à 2 ou 3 divisions; ce qui représente 0,060 à 0,090 Mn pour 100 environ; d'autre part, comme la réaction utilisée n'est pas spécifique, si le carbonate de chaux, l'oxyde de zinc, ne sont pas rigoureusement exempts de matières organiques, l'erreur absolue commise peut dépasser facilement, de ce chef, 0,100 Mn pour 100.

La méthode n'est donc pas du tout recommandable

pour les aciers spéciaux à teneur $\leq 0,5$ pour 100, même si l'attaque est faite sur $\frac{1}{4}$.

Nous donnons par exemple l'analyse comparée de quelques aciers traités par la méthode Volhard, et par la méthode au persulfate, que nous proposons plus loin, et dont l'exactitude a été contrôlée sur des liqueurs synthétiques.

	Méthode Volhard.	Méthode au persulfate.
Acier à 0,750 Cr.	\ 0,150	0,280
	(0,180	0,270
Acier à 1,5 Cr.	\ 0,175	0,310
	(0,120	0,290
Acier à 3,5 Cr, 18 W. 1 V.	\ 0,100?	0,160
	(0,080?	0,150

Dans le cas des aciers au manganèse, des ferromanganèses, des silicospiegels, elle fournit par contre d'excellents résultats.

Par exemple, acier au manganèse (C : 1,210) :

	Méthode Volhard.	Méthode au persulfate.
Manganèse pour 100.	\ 12,3	12,3
	(12,2	12,25

c. *Méthode au chlorate.* — La méthode au chlorate est la méthode la plus généralement suivie pour la détermination du manganèse dans les aciers spéciaux, aciers au chrome, nickel, tungstène, etc.

A la solution *fortement nitrique* (80^{cm^3} $\text{NO}^3 \text{H}$ à 24°B . pour 1^g d'acier), on ajoute, à l'ébullition, du chlorate de potassium. Le manganèse est précipité à l'état d'oxyde; on le sépare par filtration; on incinère le filtre ⁽¹⁾, on dis-

⁽¹⁾ Ledebur (*Les laboratoires sidérurgiques, loc. cit.*, p. 137) dissout le précipité d'oxyde de manganèse humide dans un volume connu de $\text{SO}^4 \text{Fe}$, auquel on a ajouté une quantité convenable d'acide sulfurique, Mn O^2 est ensuite transformé en $\text{SO}^4 \text{Mn}$.

sout l'oxyde de manganèse dans HCl et l'on dose le manganèse colorimétriquement, soit par le procédé Osmond, soit par le procédé au tétraoxyde de bismuth.

En Amérique, dans un grand nombre de laboratoires ⁽¹⁾, au lieu de précipiter le manganèse d'abord, on sépare le chrome, par précipitation par CO^3Ba , CO^3Cd , ou MgO ; et dans la liqueur filtrée on dose le manganèse par le procédé au tétraoxyde de bismuth.

Nous avons traité par la méthode au chlorate et par la méthode au persulfate décrite plus loin, les échantillons déjà traités par la méthode Volhard; le dosage de MnO^2 précipité a été fait par la méthode Osmond.

Nous donnons les résultats comparés.

	Méthode Volhard.	Méthode au chlorate.	Méthode au persulfate.
Acier à 0,750 Cr.	{ 0,150 0,180 »	{ 0,180 0,210 0,230	{ 0,280 0,270 »
Acier à 1,5 Cr.....	{ 0,175 0,120 »	{ 0,240 0,215 0,260	{ 0,310 0,290 »
Acier à 3,5 Cr, 18 W, 1 V.	{ 0,100? 0,080?	{ 0,060 0,080	{ 0,150 0,170
Acier à 0,5 Cr.....	{ 0,180 0,450	{ 0,530 0,550	{ 0,570 0,580
Fonte Thomas à 2,1 P...	0,091	0,150	0,210
» à 1,75 P..	1,215	1,330	1,320
» à 1,76 P..	1,880	1,940	1,900

(1) Le Bureau of Standards de Washington a pris l'initiative de préparer un certain nombre d'aciers comme échantillons types. Ces aciers ont été analysés non seulement par le laboratoire du Bureau of Standards, mais par les principaux laboratoires industriels des États-Unis (Midvale Steel C^{ie}, Carnegie Steel C^{ie}, Crucible Steel C^{ie}, etc.).

Les certificats d'analyses, en même temps que les méthodes utilisées, sont envoyés avec les échantillons types.

Le Tableau précédent montre que les résultats obtenus par la méthode au chlorate sont plus voisins de ceux que fournit la méthode au persulfate que les résultats de la méthode Volhard (¹).

Quand la teneur en manganèse croît, la méthode au chlorate fournit les mêmes résultats que la méthode au persulfate.

La méthode au chlorate nous semble donc supérieure à la méthode Volhard, pour la détermination du manganèse dans les aciers spéciaux.

Toutefois, dans les teneurs $< 0,5$ pour 100, on obtient des résultats trop faibles et d'ailleurs *pas très fidèles*, l'écart maximum pouvant dépasser 0,050.

Nous croyons intéressant à ce propos de donner ci-dessous les analyses d'aciers types du Bureau of Standards, faites dans plusieurs laboratoires différents d'Amérique et publiées par le *Département of Commerce*.

1° Acier au chrome, nickel (Cr 0,89; Ni 1,62) :

Mn : 0,263 0,220 0,186 0,204 0,206 0,187 0,230
(moyenne 0,214 pour 100).

L'écart maximum atteint 0,077 pour 100.

2° Acier au chrome, tungstène (Cr 3,45; W 19,55) :

Mn : 0,130 0,140 0,170 0,170 0,150 0,180 0,160 0,170
(moyenne 0,158).

L'écart maximum atteint 0,050.

3° Acier au chrome, vanadium (Cr 1,34, V 0,18) :

Mn : 0,555 0,576 0,530 0,550 0,560 0,565 0,600 0,586
(moyenne 0,565).

L'écart maximum atteint 0,045

(¹) Sauf pour l'acier au chrome, tungstène, vanadium, mais le dosage par la méthode Volhard, non spécifique, ne peut être affirmé pour de si faibles teneurs.

Les résultats ci-dessus montrent que la méthode suivie habituellement, pour doser le manganèse dans les aciers spéciaux, est très délicate et ne fournit que des résultats très approchés. Tandis que les bulletins d'analyse du manganèse dans les *aciers au carbone*, n'enregistrent que des écarts maxima très faibles, de l'ordre de 0,015, les écarts des divers dosages des aciers spéciaux sont beaucoup plus grands.

Nous croyons devoir attribuer ces écarts à la difficulté de la séparation du chrome ou du manganèse.

Par exemple, dans la méthode au chlorate, nous attribuons le déficit en manganèse, dans le cas des faibles teneurs, à la précipitation incomplète du manganèse; quand la teneur croît, la précipitation est favorisée par entraînement et devient complète.

Si l'on sépare le chrome par CO^3Ba , CO^3Cd , MgO , le précipité retient des traces de manganèse et dans la liqueur filtrée on ne retrouve pas tout le manganèse; nous expliquons ainsi l'infériorité des résultats ci-dessous :

	Moyenne du Bureau of Standards.	Moyenne de la méthode au persulfate.
1° Acier au Ni, Cr (Ni 1,62; Cr 0,890)	0,214	0,280
2° Acier au Cr, W (Cr 3,45; W 19,55)	0,158	0,190
3° Acier au Cr, V (Cr 1,34; V 0,180)	0,565	0,620

Les résultats fournis par la méthode au persulfate sont plus élevés que la moyenne des analyses du Bureau of Standards et *très voisins des chiffres les plus élevés fournis dans ces analyses.*

L'étude des méthodes précédentes nous a conduit à rechercher un procédé de dosage applicable à la fois aux aciers spéciaux et aux aciers au carbone, et sans sépara-

tion préalable du chrome ou du manganèse; on peut espérer *a priori* qu'un dosage direct du manganèse sans aucune séparation, fournira des résultats à la fois plus rapides et plus précis.

Nous avons repris la méthode au persulfate déjà décrite et employée depuis quelques années dans un certain nombre de laboratoires, pour le dosage du manganèse dans les aciers au carbone ⁽¹⁾, ou dans les aciers spéciaux, mais après séparation préalable du manganèse ou du chrome.

Nous avons appliqué cette méthode à tous les aciers spéciaux, sans faire aucune séparation, nous l'avons étendue à tous les produits sidérurgiques; enfin elle nous a permis un dosage original du chrome à la suite du dosage du manganèse sur la même prise.

Le procédé opératoire habituellement décrit pour les aciers au carbone ne nous a pas paru exact, nous donnons les conditions d'application correctes de la méthode.

Méthode au persulfate.

Principe. — Le manganèse est transformé en acide permanganique par le persulfate d'ammoniaque en présence d'un catalyseur, le nitrate d'argent.

Si l'on traite à l'ébullition une liqueur de manganèse faiblement acide, par le persulfate d'ammoniaque, on précipite le manganèse à l'état de MnO_2 . C'est la méthode de dosage du manganèse de von Knorre ⁽²⁾.

Si l'on ajoute au milieu, *nitrique* ou *sulfurique*, un sel d'argent, le manganèse au lieu de précipiter est transformé en MnO^+H .

⁽¹⁾ Elle est signalée dans Ledebur (*loc. cit.*, p. 143), dans Chesneau (*Principes d'analyse*, Paris, Béranger, 1912, p. 478); quelques dosages des échantillons types fournis par le Bureau of Standards ont été faits par cette méthode.

⁽²⁾ LEDEBUR, *Les laboratoires sidérurgiques* (*loc. cit.*, p. 47).

C'est Proctor Smith ⁽²⁾ le premier qui a eu l'idée d'ajouter le nitrate d'argent, Rubricius ⁽³⁾, Wdowiszewski ont successivement critiqué et modifié le procédé opératoire de Proctor Smith.

Les conditions du dosage décrites par Wdowiszewski ⁽¹⁾ comme seules exactes sont les suivantes :

« On dissout à chaud 0^g,2 d'acier dans 20^{cm}³ de NO³ H de densité 1,1; après dissolution, on ajoute 10^{cm}³ d'une solution de NO³ Ag décinormale et 1^{cm}³ à 1^{cm}³,5 d'une solution saturée de persulfate d'ammoniaque, on fait alors *bouillir 5 à 8 minutes*, jusqu'à disparition des bulles d'oxygène; on étend à 200^{cm}³ à 300^{cm}³ d'eau froide, et l'on titre avec une solution d'arsénite de soude. »

Ledebur (*Les laboratoires sidérurgiques, loc. cit.*, p. 144) dissout l'acier ou la fonte dans l'acide sulfonitrique, il ajoute ensuite 10^{cm}³ d'une solution de NO³ Ag (60^g au litre), 15^{cm}³ d'une solution de persulfate d'ammoniaque (60^g au litre); *il chauffe jusqu'à ce que le persulfate libre soit décomposé.*

Kunze (*Revue de Métallurgie, Extraits*, 1909, p. 116; *Chem. Ztg.*, 1905, p. 107) critique le mode opératoire précédent, en indiquant que l'ébullition prolongée entraîne des résultats bien trop faibles (0,12, 1,2, 2,33, 8,16, au lieu de 0,46, 1,5, 3,84, 11,28). Il conseille « de chauffer de façon modérée », ce qui nous paraît assez imprécis.

Il est évident que les résultats indiqués par Kunze sont franchement mauvais. Nous nous sommes assuré qu'en effet, par une ébullition prolongée, on obtenait des résultats très variables.

⁽¹⁾ *Rev. Métall. Extraits* 422, 1905.

⁽²⁾ *Stahl und Eisen*, 1905, p. 890; *Rev. Métall. Extraits* 50, 1905; 591, 1910; 712, 1908.

⁽³⁾ *Rev. Métall. Extraits* 712, 1908. Le mode opératoire décrit dans Chesneau (*Principes d'analyse, loc. cit.*) est celui de Wdowiszewski.

Un même acier a été traité plusieurs fois d'après la technique de Wdowiszewski, la durée d'ébullition a varié de 1 à 8 minutes.

Durée de l'ébullition.	VOLUME de liqueur arsénieuse utilisé pour la réduction.
1 minute.....	6,8
3 » 	5,6
5 » 	4,5
8 » 	3,45

Dans ces conditions, il est impossible de faire un dosage. L'ébullition est accompagnée d'une réaction secondaire, qui entraîne la réduction de $\text{Mn O}^{\text{I}} \text{H}$ formé.

Dans le procédé opératoire que nous avons mis au point, et qui sera légitimé plus loin par de nombreuses expériences, nous évitons non seulement l'ébullition, mais même la décomposition apparente du persulfate (dégagement d'oxygène).

A cet effet, la liqueur d'attaque refroidie à 50°-60°, par addition d'eau, est simplement placée au bain-marie (70°) pendant quelques minutes, après qu'on a ajouté le nitrate d'argent et le persulfate.

Pour le titrage nous utilisons, comme Rubricius, l'acide arsénieux.

La liqueur arsénieuse est établie de façon à donner directement le pourcentage en manganèse par simple lecture du volume versé; 1 cm³ de cette liqueur doit donc représenter en valeur absolue 0^{mg},2 Mn.

Nous montrerons plus loin que la réaction de réduction du $\text{Mn O}^{\text{I}} \text{K}$, par $\text{As}^2 \text{O}^3$, ne correspond pas à une équation simple; on ne peut donc pas calculer *a priori* le titre en $\text{As}^2 \text{O}^3$, tel que 1 cm³ de la liqueur représente 0^{mg},2 Mn.

Par tâtonnements, nous avons vérifié que la liqueur renfermant 0^g,645 $\text{As}^2 \text{O}^3$ pur par litre ⁽¹⁾, correspond

(1) Pour l'obtenir, on dissout dans une lessive alcaline froide ou

volume à volume (à 1 pour 100 près en valeur relative) à la liqueur de $\text{Mn O}^4 \text{ K}$, telle que $1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{mg}},2 \text{ Mn}$.

Pour faire le titrage nous versons l'acide arsénieux dans le permanganate, et non l'inverse ⁽¹⁾.

Dans ces conditions, à 1^{cm^3} de la liqueur arsénieuse correspond 1^{cm^3} de la liqueur de $\text{Mn O}^4 \text{ K}$, comme le montre le Tableau ci-dessous :

Liqueur arsénieuse : $1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{mg}},645 \text{ As}^2 \text{ O}^3$.

Liqueur de $\text{Mn O}^4 \text{ K}$: $1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{mg}},2 \text{ Mn}$.

Volume de liqueur arsénieuse.	Volume de $\text{Mn O}^4 \text{ K}$.
$6,1^{\text{cm}^3}$	$6,1^{\text{cm}^3}$
$6,2^{\text{cm}^3}$	$6,2^{\text{cm}^3}$
$10,1^{\text{cm}^3}$	10
$10,1^{\text{cm}^3}$	10
$15,1^{\text{cm}^3}$	15
$15,1^{\text{cm}^3}$	15
$20,2^{\text{cm}^3}$	20
$20,3^{\text{cm}^3}$	$20,1^{\text{cm}^3}$

Les essais précédents ont été faits dans les mêmes conditions d'acidité, soit $10^{\text{cm}^3} \text{ NO}^3 \text{ H}$ de densité 1,10 dans 100^{cm^3} de liqueur environ.

Si, au contraire, on verse le permanganate dans l'acide arsénieux, on obtient des résultats variables avec la vitesse d'écoulement; si le permanganate est versé très rapidement dans la liqueur arsénieuse, on trouve que les deux liqueurs se correspondent à peu près exactement; si, au contraire, on le verse goutte à goutte, le volume de $\text{Mn O}^4 \text{ K}$ versé jusqu'à l'apparition de la teinte rose est

tiède, $0^{\text{g}},645$ de $\text{As}^2 \text{ O}^3$ *pur*; on neutralise l'alcali en excès, en présence de phtaléine, avec l'acide sulfurique; et l'on étend à 1 litre.

La liqueur ainsi préparée se conserve des mois sans altération.

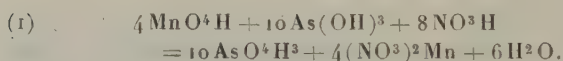
(1) Nous indiquons plus loin pourquoi.

inférieur au volume d'acide arsénieux; l'écart est d'autant plus grand que la vitesse d'écoulement est plus petite. C'est ce que montre le Tableau suivant :

Valeur de la liqueur arsénieuse.	Volume de MnO^4K .	Vitesse moyenne d'écoulement (nombre de gouttes à la seconde).	Erreur relative calculée par rapport au titrage correct.
cm^3 10,10.....	cm^3 9,95	0,5	1,7 %
6,3.....	6,05	6	2,5
6,2.....	5,85	3,3	6,1
10,25.....	10,10	20	1,5
9,95.....	9,35	3,2	6,4
14,8.....	13,7	2,8	8
14,95.....	14	4	6,8

Il en résulte que si l'on emploie MnO^4K comme liqueur de retour ⁽¹⁾, on devra s'astreindre à n'en verser que quelques centimètres cubes; dans ces conditions, l'égalité de correspondance des deux liqueurs reste vraie à une approximation suffisante.

Équation de réduction. — Ledebur, dans le manuel déjà cité (*loc. cit.*, p. 143), donne l'équation de réduction suivante :



D'après cette réaction, le manganèse passerait entièrement à l'état d'oxyde manganeux.

En réalité, on obtient à la fois un sel d'oxyde manganoux incolore, et un sel d'oxyde brun de manganèse; ce dernier précipite rapidement quand la réduction est faite en milieu neutre, plus lentement quand le milieu

⁽¹⁾ Nous verrons plus loin que nous l'utilisons dans le dosage du chrome.

est très acide. Les expériences suivantes montrent l'influence de l'acidité sur la précipitation de Mn O^2 .

Au même volume de liqueur de permanganate du dosage du fer, 5 cm^3 , soit $9^{\text{mg}},82$ de manganèse, on a ajouté des volumes variables d'acide azotique à 36° B. non nitreux, et des volumes d'eau convenables de façon à avoir la même concentration en manganèse dans chaque essai. Après titrage par l'acide arsénieux, les liqueurs ont été abandonnées 24 heures, puis filtrées : le précipité d'oxyde de manganèse, calciné, a été dissous dans l'acide azotique additionné d'un peu de nitrite de soude, puis réoxydé par la méthode au persulfate.

Liqueur arsénieuse : $1\text{ cm}^3 = 0^{\text{mg}},2 \text{ Mn.}$

Volume d'eau.	Volume de $\text{NO}^3 \text{ H}$ à 36° B.	Volume de liqueur arsénieuse utilisée pour		Manganèse précipité à l'état d'oxyde Mn O^2 .	Pourcentage du manganèse précipité à l'état de Mn O^2 .
		le titrage.	doser l'oxyde précipité.		
cm^3	cm^3	cm^3	cm^3	mg	
15	0	48,7 (1)	38,2	7,64	78 %
14	1	49,9	31,5	6,3	64
10	5	50	16,8	3,36	34
5	10	50,1	2,8	0,56	5,6
0	15	50	1,3	0,26	2,6

Ainsi en milieu neutre (expérience n° 1), la plus grande partie du manganèse a précipité à l'état d'oxyde brun; dès la fin du titrage, la liqueur est déjà nettement trouble, dans ce cas.

La réaction indiquée par Ledebur n'est donc pas seule à se produire; la réaction



se produit en même temps.

(1) Dans l'essai n° 1 (milieu neutre), le virage se saisit difficilement.

Remarques. — 1^o La liqueur provenant de la filtration de l'oxyde brun de manganèse déposé au bout de 24 heures est parfaitement incolore dans le cas des expériences nos 2 et 1; elle est encore jaune verdâtre dans les essais suivants (1); la teinte jaune verdâtre obtenue dans le titrage serait donc due aux sels de bioxyde de manganèse.

2^o Si l'on effectue la réduction en milieu phosphorique, la liqueur se colore lentement en violet améthyste; on obtient un sel manganique, par réaction de l'oxyde MnO_2 sur MnO ; on sait que le phosphate manganique, très stable, se forme facilement.

Proportion des réactifs (persulfate d'ammoniaque, nitrate d'argent) à employer.

1^o *Persulfate.* — Les proportions indiquées par Wdowiszewski, soit 1 cm^3 à $1\text{ cm}^3,5$ d'une solution saturée à froid, nous ont paru excellentes dans tous les cas (soit 0^g,7 à 1^g environ de persulfate solide) (2).

Nous verrons que si la concentration en nitrate d'argent est convenable, la réoxydation après le titrage est lente, et que par conséquent l'excès de persulfate n'est pas gênant.

2^o *Nitrate d'argent.* — La concentration en nitrate d'argent doit être proportionnelle à la teneur en manganèse.

Les essais qui suivent, faits d'après le mode opératoire

(1) Si l'on abandonne plus longtemps ces liqueurs, on constate une précipitation progressive d'oxyde de manganèse.

(2) Pour la détermination de la solubilité de ce sel, nous avons dosé le persulfate, en oxydant un volume connu d'une solution fraîche de sel de Mohr (au bain-marie à 50°, en atmosphère carbonique). Le sel ferrique obtenu a été titré à l'aide du chlorure titanique.

qui sera décrit plus loin, montrent comment doit varier la concentration en $\text{NO}^3 \text{Ag}$.

Au même essai renfermant 10cm^3 d'une liqueur titrée de nitrate de manganèse, représentant 1 pour 100 de Mn ⁽¹⁾, 5 m^3 d'acide azotique à 24° B., et $1\text{cm}^3,5$ de la solution saturée à froid de persulfate, on a ajouté des volumes croissants de nitrate d'argent décimal,

Volume de $\text{NO}^3 \text{Ag}$ $\frac{\text{N}}{10}$.		Titrage de $\text{Mn O}^4 \text{H}$.
1.....	Précipitation partielle de Mn O^2	0,80 $\frac{0}{10}$
2.....	»	0,86
3.....	Liqueur claire	1,01
4.....	»	1,01
5.....	»	1,00

Ainsi quand la concentration en nitrate d'argent est trop faible, tout le manganèse n'est pas oxydé à l'état d'acide permanganique; une partie précipite à l'état de Mn O^2 ; pour les teneurs courantes en manganèse des aciers, il suffit d'employer 3cm^3 à 5cm^3 environ de nitrate d'argent décimal.

Quand la teneur en manganèse croît jusqu'à 3 pour 100 environ, on obtient une oxydation complète ⁽²⁾ en employant $0\text{cm}^3,5$ de nitrate d'argent normal par pour 100 de manganèse (il est préférable d'employer dans ce cas une solution approximativement normale de $\text{NO}^3 \text{Ag}$, pour ne pas diluer à l'excès).

Si l'on utilise les proportions indiquées de nitrate d'argent et de persulfate, la réoxydation après titrage est lente et ne commence que plusieurs minutes après le dosage; ce dernier reste donc très précis.

⁽¹⁾ Nous en indiquons la préparation plus loin.

⁽²⁾ Il arrive parfois que de l'oxyde de manganèse précipite, puis se redissolve,

REMARQUE. — *Cas des fortes concentrations en manganèse.* — Même si l'on augmente la concentration de la liqueur en nitrate d'argent, le manganèse précipite partiellement pour les teneurs > 3 pour 100 environ; Ledebur, signalant le fait (*loc. cit.*, p. 145), indique que pour cette raison, le procédé ne peut donner que, la teneur approximative des spiegels et des ferromanganèses.

Nous avons réussi à éviter la précipitation du bioxyde de manganèse, même dans le cas des *concentrations en manganèse de 50 pour 100*, bien que l'oxydation soit effectuée sur la prise entière de $0^{\circ},2$.

En ajoutant à la liqueur d'attaque 1 cm^3 à 2 cm^3 d'acide fluorhydrique, avant le nitrate d'argent et le persulfate, il ne précipite pas d'oxyde de manganèse.

Nous donnerons plus loin des exemples de dosage d'aciers au manganèse (12 pour 100), de minerais (18 pour 100, 50 pour 100). L'acide fluorhydrique retarde seulement un peu l'oxydation; des précisions à ce sujet seront indiquées dans le mode opératoire.

Vérification de la méthode. — Nous avons vérifié la méthode d'abord sur des liqueurs de nitrate de manganèse de teneur connue, puis sur les mêmes liqueurs, additionnées de nitrate ferrique obtenu par dissolution de fer électrolytique ($\text{Mn} < 0,005$ pour 100).

Liqueur de $(\text{NO}^3)^2\text{Mn}$. — Nous préparons la liqueur de base de $\text{Mn O}^1\text{K}$, déjà signalée (p. 18).

102 cm^3 de cette liqueur, mesurés très exactement, sont réduits par le nitrite de potasse, en milieu nitrique; on fait bouillir la liqueur pour chasser les vapeurs nitreuses; après refroidissement, on étend à 1 litre.

Les 102 cm^3 de la liqueur de base employés correspondent à 102 mg de fer, et renferment par conséquent 100 mg de manganèse $\left(\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}} = \frac{55}{56}\right)$.

Par suite, 1 cm^3 de la liqueur de nitrate de manganèse renferme $0\text{ mg},2$ Mn, et correspond à $0,100$ Mn pour 100 si l'attaque est de $0\text{ g},2$.

Voici quelques résultats :

Volume de la liqueur de $(\text{NO}_3)_2\text{Mn}$. $1\text{ cm}^3 = 0\text{ mg},2$ Mn.	Mn pour 100 (prise de $0\text{ g},2$).	Volume de la liqueur arsénieuse.
cm^3		cm^3
2.....	0,2	2,1
5.....	0,5	5,05
10.....	1	10,15
15.....	1,5	15,1

Le titrage s'effectuant à une goutte, où au moins à une division, l'accord est excellent; on peut affirmer qu'on retrouve le manganèse mis au début de l'expérience au $\frac{1}{100}$ en valeur relative.

(Les liqueurs ont été mesurées avec des burettes contrôlées, permettant de lire le vingtième de centimètre cube.)

Essais synthétiques avec fer. — A chaque essai, identique aux précédents, on a ajouté une solution de nitrate ferrique provenant de l'attaque de fer électrolytique (Mn pour 100 $< 0,005$) et correspondant à une prise de $0\text{ g},2$.

Volume de la liqueur de $(\text{NO}_3)_2\text{Mn}$.	Mn pour 100.	Volume de la liqueur arsénieuse.
cm^3		cm^3
2.....	0,2	2,1
5.....	0,5	5,2
10.....	1	10,15
15.....	1,5	15,2

MODE OPÉRATOIRE : 1^o ATTAQUE. — *Aciers au carbone.*
— On attaque à chaud $0\text{ g},2$ d'acier par 20 cm^3 de NO_3H de densité 1,1; la dissolution finie, on ajoute 1 cm^3 environ de solution saturée à froid de persulfate d'ammoniaque,

on fait bouillir quelques minutes jusqu'à cessation de dégagement de gaz; les dérivés nitrés constituant les teintes Eggertz, le carbure restant dans le cas des aciers riches en carbone, sont entièrement détruits. On obtient une liqueur parfaitement claire.

Aciers spéciaux. — On réalise l'attaque des aciers spéciaux, même des aciers à outils, dans les mêmes conditions de rapidité.

a. Aciers sans tungstène. — L'attaque de ces aciers réussit en général par addition à l'acide azotique de quelques centimètres cubes de persulfate; quelques gouttes de HF achèvent l'attaque, si elle est plus difficile.

b. Aciers au tungstène. — Les aciers au tungstène (18 pour 100 W) s'attaquent *instantanément*, en ajoutant à l'acide azotique bouillant quelques gouttes de HF. L'acide tungstique ne précipite pas, à moins que la liqueur ne soit chauffée longtemps.

Les seuls aciers dont l'attaque ait demandé plus de 10 à 15 minutes, sont des aciers très carburés ($0,5 < C$ à 1 pour 100) et à haute teneur en chrome; dans ce cas, en abandonnant à l'étuve (50°) la liqueur d'attaque ($NO^3 H + HF$), on obtient une attaque complète en quelques heures ⁽¹⁾.

^{2°} OXYDATION. — La liqueur d'attaque est refroidie par addition d'environ 30cm^3 d'eau. On ajoute ensuite 5cm^3 de $NO^3 Ag$ décinormal, 1cm^3 environ de solution saturée de persulfate; on place le becher au bain-marie (70°) si l'on veut un dosage rapide; ou on l'abandonne à la température ordinaire si l'on effectue tous les titrages en série.

⁽¹⁾ Les aciers très riches en chrome et plus carburés ne sont tâtés complètement que par fusion au peroxyde de sodium.

L'oxydation au bain-marie est complète en quelques minutes (2 à 3 minutes), *comptées à partir de l'instant où la teinte violette apparaît.*

Si l'on a employé de l'acide fluorhydrique, elle est retardée; on maintient dans ce cas le becher une dizaine de minutes au bain-marie (si l'acier renferme du chrome, celui-ci s'oxyde en général le premier).

Dans le cas des aciers au carbone, la teinte de la liqueur est celle du permanganate en solution étendue.

Il en est de même pour les aciers au tungstène, molybdène, vanadium. Si l'acier renferme du chrome, la teinte est grenadine, d'autant plus jaune que la teneur en chrome est plus élevée, et la teneur en manganèse plus faible. Même des traces de manganèse de l'ordre de 0,030 pour 100 sont très visibles dans un acier à 3 pour 100 de chrome; on s'en rend compte facilement en comparant l'échantillon à une liqueur de chromate pur.

3^o TITRAGE. — 1^o Dans le cas des aciers au carbone, la fin de la réduction est annoncée par la disparition de la teinte rose; pour les teneurs $< 0,3$ pour 100 environ, la liqueur devient pratiquement incolore; dans le cas des teneurs plus élevées, on obtient une teinte jaune verdâtre.

2^o Dans le cas des aciers spéciaux ne renfermant pas de chrome, le virage est le même.

Si l'acier renferme du chrome, la limite de la réduction de $Mn O^4 H$ est annoncée par le virage au jaune franc du chromate ⁽¹⁾; ce virage se saisit facilement avec un peu d'habitude.

Nous donnons ci-dessous d'autres vérifications qui nous ont permis d'établir l'exactitude de la méthode, en particulier dans le cas des aciers au chrome.

⁽¹⁾ Les aciers au chrome renferment en général peu de manganèse, moins de 0,5 pour 100. La réduction de $Mn O^4 H$ ne produit donc qu'une teinte jaune insensible.

1^o *Aciers au carbone.* — Nous avons donné plus haut des essais synthétiques; voici quelques résultats de dosage d'aciers, comparés à ceux que fournit la méthode colorimétrique (procédé Osmond).

	Méthode au persulfate.	Méthode Osmond.
Aciers Martin.....	0,71 1,15 0,59	0,70 1,05 0,57

Remarque. — Au lieu de titrer l'essai obtenu, on peut le doser colorimétriquement, en utilisant comme échantillons types des liqueurs de $\text{Mn O}^4 \text{ K}$.

2^o *Aciers spéciaux.* — Pour nous assurer que la fin de la réduction de $\text{Mn O}^4 \text{ H}$ était bien indiquée par le virage au *jaune franc* du chromate, nous avons fait d'une part des essais synthétiques, avec des liqueurs de chrome et de manganèse; d'autre part nous avons séparé préalablement le manganèse par des procédés indiqués plus loin, puis dosé le manganèse précipité par la méthode au persulfate.

a. Essais synthétiques avec fer électrolytique :

Liquueur de manganèse :

$$1 \text{ cm}^3 = 0^{\text{mg}}, 2 \text{ Mn} = 0,100 \text{ Mn pour } 100 \text{ (prise de } 0^{\text{g}}, 2 \text{)};$$

Liquueur de chrome :

$$1 \text{ cm}^3 = 0^{\text{mg}}, 2 \text{ Cr } (1) = 0,100 \text{ Cr pour } 100 \text{ (prise de } 0^{\text{g}}, 2 \text{)}.$$

(1) Nous indiquerons plus loin (p. 68), à propos du dosage du chrome, la confection de cette liqueur.

Volume de la liqueur de manganèse.	Volume de la liqueur de chrome.	Manganèse pour 100.
0,5 ^{cm³}	30 ^{cm³} {	0,030
		0,050
1	30 {	0,110
		0,130
3	7 {	0,290
		0,310
3	15 {	0,310
		0,330
6	5 {	0,58
		0,60
10	15 {	1,02
		1,01

L'erreur de virage est d'environ une division, soit 0,010 Mn pour 100. Les chiffres obtenus sont donc très acceptables et permettent d'espérer un dosage connu au $\frac{2}{100}$ ou $\frac{3}{100}$, en valeur relative; cette approximation est tout à fait suffisante au point de vue industriel et supérieure à celles que donnent les méthodes que nous avons étudiées au début. Le virage est évidemment moins net dans le cas des très faibles teneurs en manganèse, alliées à des teneurs en chrome ≥ 3 pour 100; le dosage obtenu est néanmoins intéressant, car il permet non seulement d'affirmer la présence du manganèse, mais d'en donner une valeur très approximative, tandis que les autres méthodes ne fournissent aucun résultat certain dans ce cas, ainsi que nous l'avons montré.

b. Séparation préalable du manganèse. — Pour séparer le manganèse, nous avons employé les deux procédés suivants :

1° Dans le cas de limaille *finement pulvérisée*, on attaque

par le peroxyde de sodium en *creuset de porcelaine* ⁽¹⁾; à la reprise par l'eau, après ébullition, *tout* le manganèse reste sur le filtre; par lavage avec de l'eau alcaline, on élimine la presque totalité du chrome. Le précipité humide se dissout très facilement dans NO^3H étendu et bouillant; en ajoutant un peu de nitrite de soude, on s'assure de la dissolution complète du manganèse; on oxyde ensuite par le procédé au persulfate.

2° Si la limaille ne peut pas être pulvérisée, on attaque par NO^3H et ClO^3K , le chrome est oxydé à l'état de chromate; on précipite, à l'ébullition, le manganèse et le fer par l'ammoniaque, *additionnée de quelques grammes de persulfate d'ammoniaque* ⁽²⁾; on lave le précipité à l'eau bouillante, on le dissout humide comme précédemment, etc.

Nous avons appliqué ces méthodes à quelques aciers du *Bureau of Standards*, où nous avons d'une part séparé le manganèse et, de l'autre, dosé *directement* ce dernier.

	Dosage direct.	Dosage après séparation du manganèse.	Moyenne du Bureau of Standards (voir p. 23)
Acier au chrome, tungstène (Cr 3,45; W 19,55)	0,200	0,195	0,158
	0,180	0,190	»
	0,190	»	»
Acier au chrome, vanadium (Cr 1,340; V 0,180)	0,630	0,600	0,565
	0,610	0,610	»
	0,620	»	»

EXTENSION DE LA MÉTHODE A TOUS LES PRODUITS
SIDÉRURGIQUES. — Nous allons montrer que la méthode

⁽¹⁾ On doit éviter d'employer les capsules de nickel qui renferment du manganèse.

⁽²⁾ Cette réaction rappelle celle qu'a décrite M. Carnot (précipitation par l'eau oxygénée, en milieu alcalin).

au persulfate est applicable à tous les produits sidérurgiques.

1° *Fontes, ferrosiegels, ferrosiliciums* à 10 pour 100. — L'attaque est facilitée par l'addition de HF (1 cm^3 à 2 cm^3), à l'ébullition et de 1 cm^3 à 2 cm^3 de persulfate.

En raison de la teneur plus élevée en manganèse, on utilise une solution normale de NO^3Ag , à raison de $0\text{ cm}^3,5$ pour 1 pour 100 de manganèse dans la prise ($0^6,2$).

Pour le titrage, on dilue à 200 cm^3 ou 300 cm^3 suivant la teneur en manganèse, en ajoutant 10 cm^3 à 15 cm^3 NO^3H concentré *non nitreux*; grâce à cette addition, le virage est plus net, le sel de bioxyde de manganèse formé étant plus stable (voir p. 29).

Exemples :

	Méthode Volhard.	Méthode au persulfate.
Spiegels.....	$\left\{ \begin{array}{l} 10,1 \\ 8,3 \\ 12 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10 \\ 8,4 \\ 12,1 \end{array} \right.$

2° *Aciers au manganèse* (12 pour 100). — On attaque $0^6,2$ par 20 cm^3 NO^3H de densité 1,1; on oxyde le carbone en suspension par le persulfate; on refroidit la liqueur et l'on y ajoute 1 cm^3 à 2 cm^3 de HF, 6 cm^3 NO^3Ag normal et 1 cm^3 à 2 cm^3 de persulfate. On maintient au bain-marie 10 minutes environ.

L'oxydation terminée, on verse la liqueur obtenue dans 400 cm^3 à 500 cm^3 d'eau froide, additionnée de 15 cm^3 à 20 cm^3 NO^3H concentré, et *non nitreux*, et l'on titre MnO^4K .

3° *Laitiers*. — On attaque à chaud $0^6,2$ par le mélange nitrofluorhydrique (20 cm^3 NO^3H) de densité 1,10; 1 cm^3 à 2 cm^3 HF); le fluorure de calcium, qui précipite partiellement, ne gêne pas.

Exemples :

	Méthode au persulfate.	Séparation du manganèse par la méthode à l'acétate, etc. (1).
Laitiers de hauts fourneaux...	0,38 1,50 1,60	0,35 1,32 1,40

La méthode est beaucoup plus rapide et plus exacte, que si l'on sépare le manganèse par le procédé classique indiqué.

4° *Laitons, bronzes, alliages légers d'aluminium.* — La méthode s'applique dans les mêmes conditions que pour les aciers; la fin de la réduction est annoncée par le virage au bleu des sels de cuivre.

Les cupromanganèses se dosent dans les mêmes conditions que les aciers au manganèse.

Cette méthode fournit un dosage direct plus précis et plus rapide qu'en séparant préalablement le manganèse par les procédés classiques.

Exemples :

	Méthode au persulfate.	Séparation du manganèse par le procédé à l'acétate, etc. (1).
Laitons.....	0,380 0,500 0,180	0,170 0,380 0,060

5° *Minerais de fer ou de manganèse.* — La méthode fournit enfin un excellent dosage du manganèse dans les minerais de fer ou de manganèse.

L'attaque par NO^3H ne réussit pas; l'emploi de HCl est à éliminer à cause du nitrate d'argent; le procédé

(1) Précipitation par le brome, dosage colorimétrique.

d'attaque le plus rapide *qui fournit en même temps un dosage de la silice*, est la fusion du minerai avec le bisulfate, après porphyrisation.

La prise choisie est de 0^g,2 ou de 0^g,5, ou plus, suivant la teneur en manganèse.

Après reprise de la masse fondue par l'eau sulfurique (10 pour 100), on filtre la silice, on lave à l'eau bouillante, on concentre le filtrat à 100^{cm} environ et l'on oxyde le manganèse, comme dans le cas d'un acier.

En ajoutant à la liqueur quelques centimètres cubes de HF, nous avons pu doser sur la prise entière, des minerais à 50 pour 100 Mn.

Il est avantageux dans ce cas, comme pour les aciers au manganèse, les ferrosiegels, d'utiliser pour la réduction une liqueur arsénieuse plus concentrée, et d'aciduler fortement pour le titrage.

Exemple :

	Méthode Volhard.	Méthode au persulfate.
Minerais de manganèse... }	18,1	18,3
	49,8	50
Minerais de fer..... }	2,64	2,6
	1,21	1,23

6° *Minerais de tungstène.* — On attaque 0^g,2 par le peroxyde de sodium *en capsule de porcelaine*, on est ramené à un cas déjà traité.

Conclusions. — La méthode que nous venons d'étudier présente les avantages suivants :

1° Elle permet de suivre très facilement une fabrication d'acier : la durée d'un dosage n'excède pas 10 minutes; elle peut donc être employée comme méthode de réglage de fabrication d'autant qu'elle fournit, comme on le verra, dans le même temps, sur la même prise, le dosage du chrome.

2^o Elle est applicable à toutes les catégories d'aciers, dans des conditions de rapidité identiques.

3^o Elle est *spécifique*, contrairement à la méthode Volhard.

4^o Elle est *très sensible* : on peut apprécier 0^m₅,02 Mn.

5^o Elle s'étend à toute une série d'alliages, bronzes, laitons, alliages légers, etc., pour lesquels les séparations classiques du manganèse des autres métaux fournissent des résultats moins précis, en raison des nombreuses manipulations.

6^o Enfin elle est applicable aux minerais, aux scories, laitiers, etc.

Elle n'utilise qu'un corps relativement peu coûteux et qui est un produit industriel, le persulfate d'ammoniaque. Le nitrate d'argent peut être régénéré facilement.

IV. — Dosage du phosphore dans les produits sidérurgiques.

Le phosphore est une des impuretés de l'acier que les métallurgistes considèrent comme le plus nuisible. Un grand nombre de cahiers des charges fixent comme limite supérieure en phosphore, 0,030 (1), 0,040 pour 100.

Le dosage de si faibles teneurs en phosphore est donc un dosage de précision.

La seule méthode applicable dans le cas des aciers en raison de sa sensibilité est la méthode bien connue au phosphomolybdate; nous ne le décrirons pas.

Chargé de trouver un mode de dosage rapide, pendant notre séjour au laboratoire des usines Schneider, nous

(1) Pour l'acier à canon, la limite est 0,050.

Pour les tôles de chaudières, la Compagnie P.-L.-M. a imposé comme limite supérieure 0,040.

avons été conduit à étudier cette méthode de très près. Nous avons été frappé des conditions très différentes décrites comme *nécessaires* par les divers auteurs; nous indiquons plus loin les points qui nous ont paru le plus discutés.

La cause d'erreur la plus fréquente que nous avons observée dans les nombreux dosages industriels suivis par nous, a été la surcharge du précipité de phosphomolybdate; nous avons trouvé rarement des résultats trop bas.

D'autre part, nous croyons devoir signaler l'intérêt qu'il y aurait à appliquer une méthode unique, « standardisée », qui rendrait les résultats rigoureusement comparables, et éviterait des discussions stériles. Par exemple, nous verrons que les méthodes de dosage, quelles qu'elles soient, ne permettent pas d'affirmer plus de 0,005 pour 100. Supposons qu'il s'agisse d'un acier dont la teneur est voisine de 0,040 pour 100, le cahier des charges imposant 0,040 comme limite supérieure; l'usine qui vend l'acier a trouvé par exemple 0,037; l'acheteur, qui dose le phosphore, par sa méthode propre, trouve 0,045; il refuse le lingot comme trop riche en phosphore; il n'est cependant certain de ses résultats qu'à 0,005 près; les méthodes suivies étant différentes, un écart de 0,006 entre les deux résultats est non seulement possible, mais probable; la discussion n'a donc pas de sens; elle pourrait au contraire *se soutenir*, si les deux dosages étaient rigoureusement faits dans les mêmes conditions.

Dans cette étude nous examinerons d'abord les points les plus discutés de la méthode; nous montrerons que la cause de surcharge du précipité est l'excès de réactif molybdique ou de nitrate d'ammoniaque; nous indiquerons comment on peut la supprimer pratiquement et obtenir des résultats exacts avec une *seule précipitation*; nous déduirons de là le mode opératoire que nous propo-

sons, et qui a l'avantage d'être rapide et d'une application facile.

Les points principaux sur lesquels il y a désaccord entre les divers auteurs sont relatifs :

1° A l'excès d'acide molybdique nécessaire pour obtenir une précipitation complète;

2° Au rôle du nitrate d'ammoniaque, et à la concentration minima de ce sel à employer.

D'autre part un certain nombre d'influences diverses (action de HCl , $\text{SO}^4 \text{H}^2$, surcharges dues à la silice, à l'oxyde de fer retenus par le précipité) ont été très exagérées.

Comme nous avons eu surtout en vue la *rapidité* du dosage, nous n'examinerons les méthodes que relativement au résultat qu'elles fournissent, dans le cas d'une *seule précipitation*.

I. *Excès d'acide molybdique à employer.* — Les formules de réactif molybdique proposées sont assez variables; elles se ramènent la plupart à une solution *fortement nitrique* de molybdate d'ammoniaque. Nous verrons plus loin qu'on peut considérer cette liqueur comme renfermant l'acide molybdique *libre à l'état dissous*, c'est pourquoi nous parlons de l'excès d'acide molybdique nécessaire pour que la précipitation soit complète.

Soit le cas d'un acier attaqué sur 1^g. La teneur en phosphore de l'essai est $< 0^{\text{g}},001 \text{ P}$.

D'après Woy (1), il suffit d'utiliser un excès de $0^{\text{g}},200 \text{ MoO}^3$. D'après Artmann (2), il faut $0^{\text{g}},600 \text{ MoO}^3$ environ.

D'après MM. Lucas, Chesneau (3), il faut de $1^{\text{g}},5$ à $2^{\text{g}} \text{ MoO}^3$.

(1) *Chem. Ztg.*, t. XXI, 1897, p. 442, 469.

(2) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1913, p. 203.

(3) LUCAS, *Bull. Soc. Chimie*, 1896, p. 144. — CHESNEAU, *Principes d'analyse* (*loc. cit.*, p. 472).

MM. Woy, Chesneau recommandent en outre l'addition de 5^e environ de $\text{NO}^3 \text{ Am}$ par essai.

La proportion de Mo O^3 indiquée par Woy est absolument insuffisante, dans le cas des très faibles teneurs en phosphore (de l'ordre de celle des aciers), l'excès de $\text{NO}^3 \text{ Am}$ ajouté augmente bien le poids du précipité, mais celui-ci n'a pas la composition du phosphomolybdate : *il renferme un excès de Mo O^3 , précipité par $\text{NO}^3 \text{ Am}$* ⁽¹⁾.

Nous citons deux expériences caractéristiques :

10^{cm} de liqueur phosphorique titrée ⁽²⁾ (représentant 0,047 pour 100) ont été traités par la méthode de Woy; sur le précipité séché et pesé, nous avons dosé le molybdène par la méthode très sensible qu'on trouvera décrite plus loin ⁽³⁾.

<i>a.</i> Emploi de 0 ^e ,245 Mo O^3	5 ^e $\text{NO}^3 \text{ Am}$
Phosphomolybdate.....	0 ^e ,035 (théorique 0 ^e ,029)
Dosage de Mo O^3	0 ^e ,033

On observe une surcharge très nette de

$$0,035 - 0,029 = 0,006;$$

elle est constituée uniquement par Mo O^3 ⁽⁴⁾; en effet la teneur théorique en Mo O^3 du phosphomolybdate correspondant à 0,047 pour 100 est de 0^e,0262, et la

⁽¹⁾ Dans le procédé indiqué par Woy, on fait une deuxième précipitation en milieu acide.

⁽²⁾ Le titre de la liqueur a été déterminé, d'une part par titrage direct à l'hélianthine, d'autre part par précipitation à l'état de $\text{PO}^4 \text{ Mg Am}$, et calcination.

⁽³⁾ Cette méthode permet d'affirmer 0^e,0005 Mo. O^2 .

⁽⁴⁾ Nous ne voulons pas dire par là qu'il précipite Mo O^3 *pur*, on pourrait supposer que la surcharge est due à la précipitation d'un sel acide d'ammoniaque, à *acide molybdique condensé*; la séparation chimique de ce dernier d'avec Mo O^3 étant impossible, nous concluons que pratiquement la surcharge est de l'acide molybdique.

différence $0,033 - 0,0262 = 0,0068$ est précisément égale à la surcharge observée, aux erreurs d'expérience près.

b. Emploi de $0^g, 125$ de Mo O^3	$5^g \text{ NO}^3 \text{ Am}$
Phosphomolybdate.....	$0^g, 025$
Dosage de Mo O^3	$0^g, 024$

Le poids du précipité est inférieur au poids théorique; donc même en admettant qu'il soit constitué par du phosphomolybdate pur, la précipitation est incomplète; mais il n'y a pas la composition du phosphomolybdate, car $0^g, 025$ ne renfermant que $0^g, 0226$ de Mo O^3 , et le dosage permet d'affirmer le résultat $0,024$ à $0,0005$ près.

L'excès de Mo O^3 que nous employons se rapproche des proportions indiquées par MM. Lucas et Chesneau.

La concentration en Mo O^3 que nous proposons est la suivante :

a. Dans le cas d'un acier (attaque : 1^g); 25^m de réactif molybdique pour 30^{cm^3} à 35^{cm^3} de liqueur environ, soit $1^g, 4$ de Mo O^3 environ ⁽¹⁾.

b. Dans le cas d'une fonte Thomas (attaque : $0^g, 2$); 30^{cm^3} de réactif pour 30^{cm^3} de liqueur.

c. Dans le cas d'une scorie (attaque : $0^g, 1$); 30^{cm^3} de réactif pour 30^{cm^3} de liqueur.

II. *Du rôle du nitrate d'ammoniaque.* — Le nitrate d'ammoniaque est nécessaire; on peut vérifier directement, ainsi que l'indique M. Chesneau, que les sels ferriques dissolvent le phosphomolybdate par suite de la réaction réversible : phosphomolybdate d'ammoniaque + nitrate

(1) Nous préparons le réactif molybdique de la façon suivante :

On dissout à froid 100^g Mo O^3 pur dans 400^{cm^3} d'ammoniaque à 16° B. ; on verse dans la liqueur, sans interruption et en agitant, $1250^{\text{cm}^3} \text{ NO}^3 \text{ H}$ à 24° B. On chauffe au bain-marie, à 60° - 65° , pendant deux jours, on filtre.

de fer $\rightleftharpoons$ phosphomolybdate de fer + nitrate d'ammoniaque. Cela explique pourquoi la précipitation est très incomplète quand, dans une liqueur renfermant un excès de sels ferriques (plusieurs grammes d'acier), on ajoute du réactif molybdique, dans les conditions de concentration habituelles (25 cm^3 dans 30 cm^3 à 35 cm^3 de liqueur).

Toutefois, nous ne pensons pas que la proportion minima de $\text{NO}^3\text{ Am}$ à employer, pour que la précipitation soit complète ⁽¹⁾, soit 5^g de ce sel, par gramme d'acier, *sans compter celui que renferme le réactif molybdique*.

Nous verrons plus loin que la quantité de $\text{NO}^3\text{ Am}$ existant dans le réactif, *soit moins de 2^g* , est tout à fait *suffisante*.

L'excès de $\text{NO}^3\text{ Am}$ entraîne la précipitation de l'acide molybdique *dès que l'acidité libre décroît au-dessous d'une certaine limite* ⁽²⁾, et la surcharge qui en résulte augmente très rapidement.

On observe les mêmes erreurs si l'on utilise un trop grand excès de réactif molybdique, car la concentration en acide molybdique de la liqueur croît plus rapidement que la concentration en $\text{NO}^3\text{ H}$.

Les expériences suivantes, où nous avons exagéré à dessein les concentrations en $\text{NO}^3\text{ Am}$ ou en MoO^3 , montrent nettement le danger signalé. Elles ont été faites d'après la méthode gravimétrique suivante :

On attaque 1^g de métal par 15 cm^3 $\text{NO}^3\text{ H}$ de densité 1,2 ;

⁽¹⁾ CHESNEAU, *loc. cit.*, p. 471.

⁽²⁾ L'acidité libre de la liqueur peut, dans certains cas, décroître facilement : lorsqu'on reprend par $\text{NO}^3\text{ H}$, ou mieux par l'eau régale, le résidu provenant de l'évaporation à sec, les oxydes de fer ou des métaux spéciaux se dissolvent plus ou moins rapidement, *lentement dans le cas de certains aciers spéciaux*, même quand l'insolubilisation a été faite au bain-marie. On est par suite conduit à prolonger l'ébullition et, tout en recouvrant le becher d'un verre de montre, on perd de l'acide par volatilisation.

l'attaque finie, on ajoute 3^{cm^3} HCl et l'on évapore à sec ⁽¹⁾; on reprend par l'eau régale (5^{cm^3} HCl, 5^{cm^3} NO^3H à 36° B.), on chauffe à l'ébullition, en couvrant le vase d'un verre de montre; on ajoute 10^{cm^3} d'eau environ, et, la dissolution finie, on filtre la silice sur *un tout petit filtre*; on lave avec modération avec de l'eau à 2 pour 100 NO^3H , dans la liqueur filtrée on ajoute 25^{cm^3} de réactif molybdique; on chauffe au bain-marie à 60° - 65° pendant 3 heures; on filtre sur creuset de Gooch, on lave à l'eau nitrique (2 pour 100), on sèche 1 heure entre 130° - 140° .

Expériences. — α . On attaque 1^{g} d'acier type à 0,052 pour 100 ⁽²⁾; après élimination de la silice on concentre les liqueurs jusqu'à ce que le liquide devienne sirupeux, on ramène le volume à 30^{cm^3} et l'on ajoute 25^{cm^3} de réactif molybdique.

Phosphomolybdate : 1 ^o	0 ^g ,083 (théorique 0,032)
» 2 ^o	0 ^g ,079 (»)

β . Même essai sur 0^g,2 de fonte Thomas.

Phosphomolybdate : 1 ^o	0 ^g ,373 (théorique 0,290)
» 2 ^o	0 ^g ,347 (»)

On obtient des chiffres beaucoup plus élevés, et d'ailleurs variables en raison de la diminution plus ou moins grande de l'acidité libre.

γ . Attaque de 10^{g} d'acier type; après la séparation de la silice, addition de 10^{g} de NO^3 Am solide, et de 25^{cm^3} de réactif molybdique.

Phosphomolybdate	0 ^g ,043 (théorique 0,032)
Dosage de Mo O^3	0 ^g ,039 (»)

⁽¹⁾ Le chlore formé suffit à oxyder entièrement le phosphore à l'état phosphorique. Il n'est pas nécessaire d'ajouter du permanganate.

⁽²⁾ La détermination exacte de la teneur en phosphore a été faite par la méthode au phosphate ammoniaco-magnésien, sur prise de 25^g à 50^g. Dans ce but on a séparé préalablement tout le phosphore à l'état de phosphomolybdate, sur prises isolées de 1^g.

L'excès de Mo O^3 par rapport au poids théorique est de 0^g,010; il représente aux erreurs d'expériences près la différence entre la valeur exacte du phosphomolybdate, et la valeur trouvée.

δ. Même attaque, pas de $\text{NO}^3 \text{ Am}$, addition de 50^{cm³} de réactif molybdique au lieu de 25^{cm³}.

Phosphomolybdate.....	0 ^g ,038 (théorique 0,032)
Dosage de Mo O^3	0 ^g ,034 (» —)

La surcharge du précipité est bien de l'acide molybdique.

ε. Même attaque, pas de $\text{NO}^3 \text{ Am}$, 100^{cm³} de réactif molybdique :

Phosphomolybdate.....	0 ^g ,044
Dosage de Mo O^3	0 ^g ,039

La surcharge est donc encore sensiblement égale à l'excès d'acide molybdique.

Cette précipitation d'acide molybdique peut d'ailleurs être empêchée si l'on augmente l'acidité libre du milieu; les deux expériences suivantes le montrent nettement :

1° Attaque de 1^g d'acier type; après la reprise de la silice, addition de 20^{cm³} de $\text{NO}^3 \text{ H}$ à 36° B., et de 13^g $\text{NO}^3 \text{ Am}$ solide (même concentration en $\text{NO}^3 \text{ Am}$ que dans l'expérience γ).

Phosphomolybdate.....	0 ^g ,032
Dosage de Mo O^3	0 ^g ,285 (théorique 0,029)

2° Même attaque; 40^{cm³} de $\text{NO}^3 \text{ H}$ à 36° B., 17^g $\text{NO}^3 \text{ Am}$ solide (même concentration en $\text{NO}^3 \text{ Am}$ que précédemment).

Phosphomolybdate.....	0 ^g ,033
Dosage de Mo O^3	0 ^g ,0285 (théorique 0,029)

Ainsi l'influence de $\text{NO}^3 \text{ H}$ en excès contre-balance l'excès de $\text{NO}^3 \text{ Am}$, ou de réactif molybdique.

Les résultats que nous venons de donner ont une interprétation facile

Si dans un excès de molybdate d'ammoniaque du commerce (par exemple 5^g dans 50^{cm³} d'eau bouillante), on ajoute de l'acide azotique à 36° B. (10^{cm³}) et un excès de NO³ Am (10^g), on obtient après quelques minutes d'ébullition une précipitation abondante; le précipité centrifugé⁽¹⁾, lavé à l'eau chaude, se dissout (de même que l'acide métastannique et l'acide niobique, traités par l'eau, après quelques instants d'ébullition avec HCl concentré, et décantation de cet acide).

Si dans la solution obtenue, on ajoute quelques centimètres cubes d'une solution concentrée de NO³ Am, on observe d'abord un trouble, puis une floculation.

Si dans la solution, qu'on vient de précipiter par NO³ Am, on ajoute un excès de NO³ H, le précipité disparaît; de nouvelles additions de NO³ Am le font de nouveau floculer.

Ainsi l'excès de NO³ Am et NO³ H agissent en sens inverse.

Il est naturel de penser que le réactif molybdique, d'après le mode même de sa formation ⁽²⁾, renferme de l'acide molybdique libre, qui resterait à l'état dissous pour de faibles concentrations en NO³ Am, et précipiterait au contraire pour de fortes concentrations. Dans ce dernier cas, la précipitation serait naturellement favorisée par entraînement, si le milieu renferme du phosphore.

Méthode proposée. — Par les expériences précédemment

(1) Ce précipité à la composition de Mo O³, nous n'avons pas pu y déceler d'ammoniaque; aussi, nous ne pensons pas qu'il s'agisse d'un molybdate acide d'ammoniaque.

(2) Si dans la confection de la liqueur molybdique, on verse un peu brusquement l'acide azotique dans le molybdate d'ammoniaque, on observe un précipité blanc de Mo O³, qui se redissout ensuite.

décrites, nous croyons avoir souligné le point délicat de la méthode au phosphomolybdate : la cause d'erreur la plus fréquente, et qu'il s'agit d'éviter, est la surcharge du précipité, due à un entraînement d'acide molybdique.

Cet entraînement est favorisé soit par un excès de $\text{NO}^3 \text{ Am}$, soit par un excès de réactif molybdique.

Logiquement, nous avons été conduit à rechercher un mode opératoire, où cette cause d'erreur soit autant que possible diminuée, sinon supprimée.

Les conditions du dosage sont les suivantes :

1° *Nous n'employons pas d'autre nitrate d'ammoniaque que celui que renferme le réactif molybdique* (soit moins de 2^g pour 25^{cm}³ de réactif).

2° *Nous effectuons la précipitation en milieu très nitrique*, nous verrons que dans ces conditions l'influence de l'excès de réactif sur la précipitation de MoO^3 est fortement diminuée.

3° *Nous n'éliminons pas la silice*; les résultats sont néanmoins du même ordre de précision que dans la méthode gravimétrique, où elle est séparée.

4° *La précipitation instantanée est rendue quantitative*, malgré l'acidité du milieu, *par agitation*, à chaud (70°-75°) avec une baguette de verre, qu'on frotte contre les parois du becher; à cet effet, on agite pendant au moins une minute, *de façon à former un nombre suffisant de germes*.

Dans ces conditions, bien qu'on n'ajoute pas de $\text{NO}^3 \text{ Am}$, la précipitation est complète; sans agitation, elle s'amorce, mais elle ne devient quantitative qu'au bout d'un temps très variable.

5° Le précipité obtenu est rassemblé par *centrifugation* dans des tubes divisés capillaires (procédé bien connu). Les fioles dont nous nous servons permettent d'apprécier 0,002 P pour 100.

Mode opératoire. — On attaque 1^g d'acier par 15^{cm}³

$\text{NO}^3 \text{H}$ à 24°B. ; l'attaque finie on ajoute quelques centimètres cubés de $\text{Mn O}^4 \text{K}$ concentré (20^{g} au litre) pour oxyder le phosphore et détruire les dérivés nitrés constituant les teintes Eggertz ⁽¹⁾; on ajoute quelques gouttes d'une solution de nitrite de soude (100^{g} par litre) pour détruire Mn O^2 précipité, et 10^{cm^3} de $\text{NO}^3 \text{H}$ à 36°B. , on fait ensuite bouillir 3 à 4 minutes, en recouvrant le vase d'un verre de montre; dans la liqueur bouillante, retirée du feu, on verse immédiatement 25^{cm^3} à 30^{cm^3} de réactif molybdique froid ⁽²⁾, on frotte les parois du becher avec une baguette de verre pendant 1 minute et demie, on centrifuge aussitôt le précipité.

L'appareil est taré à l'aide d'essais synthétiques faits avec de l'acide phosphorique titré, ou à l'aide d'un acier dont la teneur en phosphore a été exactement déterminée, sur forte prise, par la méthode au phosphate de magnésie.

La durée totale d'un dosage, y compris le perçage et la pesée, est d'environ 10 minutes.

Exemples :

	Méthode rapide.	Méthode gravimétrique.
Acier au carbone	0,018	0,023
»	0,020	0,023
»	0,016	0,018
»	0,014	0,015
»	0,017	0,020
»	0,021	0,016
»	0,041	0,041
»	0,043	»

⁽¹⁾ Sans cela, le précipité n'est pas d'un beau jaune.

Les dérivés nitrés bruns, en solution colloïdale dans $\text{NO}^3 \text{H}$, sont entraînés par le phosphomolybdate.

⁽²⁾ La concentration de réactif molybdique indiquée correspond à un volume de la liqueur d'attaque d'environ 30^{cm^3} à 35^{cm^3} ; si ce dernier volume était très différent (60^{cm^3} par exemple), elle serait insuffisante.

	Méthode rapide.	Méthode gravimétrique.
Acier au carbone.....	0,044	0,040
»	0,044	»
»	0,033	0,030
»	0,033	»
»	0,041	0,44
»	0,045	»
»	0,015	0,020
»	0,016	»
»	0,030	0,029
»	0,034	»
»	0,022	0,020
»	0,025	»
»	0,032	0,031
»	0,029	»
»	0,036	0,040
»	0,038	»
»	0,035	0,035
»	0,038	»
»	0,022	0,020
»	0,024	»
»	0,248	0,240
»	0,228	0,240
»	0,336	0,340
»	0,328	0,375
»	0,214	0,230
»	0,248	0,260
Acier au chrome.....	0,022	0,023
»	0,020	0,017
»	0,018	0,022
»	0,020	0,023
Acier au manganèse.....	0,036	0,031
»	0,032	»

Nous ne citons que quelques expériences : *des centaines* d'analyses ont été faites par les deux méthodes, l'accord est excellent; dans les aciers extra-doux, *les résultats fournis par la méthode rapide sont beaucoup plus fidèles*, la raison en est que les dosages gravimétriques industriels sont faits sur filtre taré et que dans les faibles

teneurs, les erreurs de pesée prennent une importance relative beaucoup plus grande.

Exemples :

	Méthode rapide.	Méthode gravimétrique.
Acier extra-doux	{ 0,008	0,010
	{ 0,010	0,016
»	{ 0,016	0,008
	{ 0,014	0,014
Acier au creuset.....	{ 0,018	0,016
	{ 0,019	0,020
»	{ 0,022	0,020
	{ 0,022	0,023
»	{ 0,009	0,010
	{ 0,009	0,006

Ainsi l'élimination de la silice ne nous paraît pas du tout nécessaire, pour les teneurs habituelles des aciers en silicium, c'est-à-dire inférieures à 0,5 pour 100 Si.

Influence comparée de l'excès de réactif dans les deux méthodes. — Les essais comparés ont été faits sur le même acier type à 0,052 P pour 100 déjà cité.

Volume de réactif molybdique.	Méthode rapide.	Méthode gravimétrique.
cm ³		
25.....	{ 0,052	0,052
	{ 0,050	»
50.....	{ 0,054	0,062
	{ 0,054	0,065
70.....	{ 0,056	0,070
	{ 0,056	»
100.....	{ 0,058	0,080
	{ 0,056	0,078

Ainsi la surcharge due à l'acide molybdique entraîné est, toutes choses égales d'ailleurs, beaucoup moins importante dans la méthode rapide.

EXTENSION DE LA MÉTHODE A TOUS LES CAS. — 1° *Aciers au silicium, au tungstène, au vanadium.* — La méthode est applicable directement à tous les aciers spéciaux, sauf aux aciers au silicium, tungstène, vanadium.

a. Aciers au silicium. — L'insolubilisation de la silice n'est pas nécessaire, même dans ce cas.

Il suffit d'attaquer l'acier par NO^3H , additionné de 1 cm^3 à 2 cm^3 de HF , le silicium est volatilisé à l'état de Si F^4 ; il suffit de chasser l'acide fluorhydrique en excès ⁽¹⁾, en évaporant presque jusqu'à sec; on reprend par NO^3H , et l'opération se continue à la façon ordinaire.

b. Aciers au vanadium. — Le dosage correct du phosphore dans les aciers au vanadium, nécessite la séparation de ces deux éléments, quelle que soit la méthode de dosage.

Les traités d'analyse ne traitent pas ce cas particulier, cependant intéressant.

Montrons d'abord l'influence du vanadium; à une liqueur provenant de l'attaque de 1^g d'acier, on a ajouté une teneur croissante en vanadium (liqueur titrée de VO^3Am : $1\text{ cm}^3 = 0^g,001\text{ V}$).

L'acier qui a servi à nos essais était un acier à 0,067 pour 100. Voici les résultats obtenus :

	Phosphomolybdate (pesé sur creuset de Gooch)
Acier seul.	0,040
	0,041
Addition de 0,5 pour 100 V.	0,025
	0,025
» 1 » V.	0,018
	0,020
» 3 » V.	0,010
	0,012

(1) On verra plus loin l'influence nuisible de HF libre.

La présence du vanadium gêne donc la précipitation du phosphomolybdate. Pour avoir un dosage correct, nous séparons le vanadium du phosphore; on isole d'abord le phosphore et le vanadium du fer, en versant la liqueur d'attaque bouillante dans un excès de lessive alcaline; on étend à un volume donné et l'on filtre seulement la moitié de la liqueur.

On neutralise le filtrat; on ajoute à chaud, vers 70°-80°, 5^{cm³} environ d'une solution d'un sel d'alumine ⁽¹⁾ et de l'ammoniaque en *faible excès*; le phosphore précipite à l'état de PO⁴ Al additionné d'alumine; on dissout le précipité sur le filtre par 20^{cm³} à 30^{cm³} d'acide azotique au tiers et chaud; on porte la liqueur à l'ébullition, on y ajoute 25^{cm³} de réactif molybdique *froid*, etc.

Pour vérifier l'exactitude du procédé, nous avons traité par cette méthode plusieurs aciers au carbone.

Exemple :

	Dosage direct.	Dosage après séparation du phosphore.
Acier au carbone	0,052	0,050
»	»	0,048
»	0,040	0,036
»	»	0,038

c. *Aciers au tungstène.* — L'élimination du tungstène se fait par insolubilisation; le dosage se poursuit ensuite à la façon ordinaire.

2° *Fontes.* — Le dosage dans les fontes peut être connu en une *demi-heure au plus*.

a. *Fontes hématite.* — L'attaque s'effectue comme celle des aciers, mais en raison de la teneur élevée en silicium,

⁽¹⁾ On dissout 5^g d'aluminium dans SO⁴ H²; on étend à 200^{cm³} après filtration.

il est avantageux d'ajouter, à l'ébullition, quelques gouttes de HF (une dizaine de gouttes), on chasse l'excès de HF en évaporant la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse.

On reprend par quelques centimètres cubes de $\text{NO}^3 \text{H}$ à 24°B ., on oxyde par le permanganate, on filtre à chaud pour séparer le graphite, on lave le filtre avec un jet très fin de pissette d'eau bouillante; la liqueur, dont le volume est d'environ 35^{cm^3} , est additionnée de 10^{cm^3} $\text{NO}^3 \text{H}$ à 36°B ., l'opération se poursuit à la façon ordinaire.

b. Fontes Thomas. — Les fontes Thomas se traitent exactement dans les mêmes conditions, sauf que la prise est de $0^{\text{g}},100$. (Le coefficient de tassement varie peu avec la hauteur du précipité, et reste sensiblement le même pour une fonte Thomas et un acier ordinaire.)

Exemple :

	Dosage direct au phosphate de magnésie.	Méthode rapide.
Fontes Thomas....	2,350	2,320
	2,385	2,360
	2,100	2,020
	2,050	2,00

3° *Scories.* — On peut avoir un dosage *approximatif* des scories de déphosphoration, en attaquant $0^{\text{g}},5$ par 15^{cm^3} $\text{NO}^3 \text{H}$; 5^{cm^3} HCl , au bain de sable; on étend à 500^{cm^3} , on filtre 25^{cm^3} soit $0^{\text{g}},050$, et l'on effectue le dosage habituel en double.

Exemple :

	Dosage direct au phosphate de magnésie.	Méthode rapide.
Scorie.....	12,35	11,8
	12,30	12

INFLUENCES DIVERSES. — 1^o Erreurs dues à la silice et à l'oxyde de fer retenus par le phosphomolybdate. — Nous avons déterminé avec le plus grand soin ces deux impuretés, sur des moyennes d'essais faits en vue du contrôle du dosage par le phosphate de magnésium. Les attaques ont été faites sur 20^g, 30^g ou 50^g (par prises séparées de 1^g) suivant la teneur en phosphore.

Les résultats obtenus sont donc connus avec une grande approximation; ils nous permettent d'affirmer *qu'en moyenne l'erreur ne dépasse pas 1^{mg} sur le poids du phosphomolybdate.*

Si la teneur en phosphore est plus élevée, le précipité retient un peu plus de fer, mais l'erreur *relative* n'est pas augmentée.

Exemples :

a. Acier type à 0,052 pour 100 : attaque de 50^g; tous les précipités provenant de chaque prise de 1^g ont été filtrés sur le même filtre.

Insoluble dans NH ³ : SiO ² , Fe ² O ³	0,016
Insolubilisation HCl de PO ⁴ MgAm : SiO ²	0,008
Dosage de Fe ² O ³ dans la liqueur citrique : Fe ² O ³ ...	0,007
Total....	0,031

b. Acier Bessemer à 0,085 pour 100, attaque de 30^g.

Insoluble dans NH ³	0,021
Insolubilisation HCl de PO ⁴ MgAm.....	0,0045
Fe ² O ³ dans la liqueur citrique.....	0,007
Total....	0,0325

c. Acier à 0,300 pour 100; attaque de 20^g.

Insoluble dans NH ³	0,036
Insolubilisation HCl de PO ⁴ MgAm.....	0,006
Fe ² O ³ dans la liqueur citrique....	0,017
Total....	0,059

Ainsi l'erreur due à la silice et à l'oxyde de fer retenus par le phosphomolybdate est négligeable; si certains auteurs recommandent la double précipitation, ce n'est donc pas pour éliminer l'oxyde de fer, mais pour enlever MoO_3 , qu'on a pu entraîner; il est évident, d'après ce qu'on a vu, que la deuxième précipitation doit dans ce cas être faite en milieu *suffisamment* nitrique.

2° *Influence de HCl et des chlorures.* — Certains auteurs indiquent que la liqueur ne doit renfermer ni HCl libre, ni chlorures (1).

Cependant la reprise de la liqueur d'attaque après insolubilisation de la silice, dans la méthode gravimétrique, est très pénible, si l'on ne rajoute pas quelques centimètres cubes de HCl, même quand l'évaporation à sec est faite au bain-marie.

Tous les résultats gravimétriques que nous avons donnés ont été obtenus en présence de HCl (5^{cm^3} HCl, 5^{cm^3} NO_3H à 36°B ., à la reprise); en employant 10^{cm^3} HCl, au lieu de 5, nous avons encore obtenu les mêmes nombres.

Exemples :

		Phosphomolybdate (théorique 0,032).
Acier type à 0,052 pour 100, reprise par	5^{cm^3} HCl...	} 0,032 0,033
» » »	10^{cm^3} HCl...	
» » »	15^{cm^3} HCl...	} 0,032 0,031
» » »		
		} 0,026 0,025

L'addition d'un excès de HCl empêche la précipitation.

3° *Influence de SO_4H^2 et des sulfates.* — A l'acide azo-

(1) CHESNEAU, *Principes d'analyse* (loc. cit., p. 470). — TREADWELL, *Analyse quantitative* (loc. cit., p. 404).

tique, on a ajouté des proportions croissantes de $\text{SO}^4 \text{H}^2$; les essais comparés ont été faits sur le même acier type :

Exemple :

	Pour 100 (méthode rapide).
1 pour 100 $\text{SO}^4 \text{H}^2$ dans $\text{NO}^3 \text{H}$	0,054
3 » » » »	0,054
5 » » » »	0,055
10 » » » »	0,030

L'acide sulfurique ne gêne la précipitation qu'à dose massive.

4° *Influence de HF.* — Par contre, l'influence de HF, que nous n'avons pas trouvée signalée, est très importante : la précipitation est incomplète ou même nulle, en présence de HF libre.

Exemple :

	Pour 100 (méthode rapide).
Acier type additionné de 1 ^{cm} ³ HF avant la précipitation.....	0,005

Si dans l'attaque d'une fonte ou d'un acier on utilise l'acide fluorhydrique, on devra donc en chasser l'excès par évaporation (jusqu'à consistance sirupeuse).

Précision du dosage. — Le procédé opératoire que nous avons décrit fournit pour les aciers ordinaires des résultats connus à 0,005 pour 100 près; la fidélité du dosage est en général supérieure. L'écart observé entre le dosage gravimétrique et le dosage rapide est du même ordre.

Nous croyons d'ailleurs que la limite de précision maxima du dosage *industriel*, quel que soit le mode opératoire, est de 0,005.

Prenons, par exemple, le dosage gravimétrique, où la pesée est faite sur filtre taré : les erreurs de pesée dues à

l'hygroscopicité, à la pesée elle-même, atteignent *facilement* 1^{mg} à 2^{mg}, soit près de 0,003 pour 100; nous avons montré que les traces d'oxyde de fer et de silice retenus par le précipité étaient de l'ordre de 0^{mg},5 à 1^{mg}, pour 1^g d'acier; il n'est donc pas exagéré de penser que l'erreur absolue peut atteindre 0,005, d'autant que la température et la durée de la dessiccation ont une certaine importance.

Quelques usines terminent le dosage volumétriquement (méthode Pittsburgh, CHESNEAU, *loc. cit.*, p. 474). La précision réelle du dosage n'est pas plus grande, bien que le virage soit net à un dixième de centimètre cube avec des liqueurs cinquièmes normales; l'erreur de lavage (élimination *parfaite* des sels de fer) peut entraîner facilement une erreur absolue de 0,005.

Nous pensons que la méthode rapide que nous avons décrite, *dont la valeur a été contrôlée pendant plus d'un an de pratique quotidienne*, peut suffire à un laboratoire industriel; elle a le grand avantage de fournir des résultats du même ordre de précision que la méthode gravimétrique, et beaucoup plus rapides.

DEUXIÈME PARTIE.

RECHERCHES RELATIVES AU DOSAGE DES ÉLÉMENTS SPÉCIAUX (Cr, Mo, V, W).

I. — Dosage du chrome dans les aciers.

Toutes les méthodes employées pour le dosage du chrome dans les aciers utilisent la transformation du chrome en chromate; ce dernier est le plus souvent dosé

volumétriquement par réduction au moyen d'une liqueur de sulfate ferreux.

On oxyde le chrome, soit par voie humide, soit pas voie sèche.

Par voie humide, on utilise :

a. Soit le permanganate, à l'ébullition, en milieu concentré et sulfurique.

b. Soit le mélange NO^3H et ClO^3K (HCl ne peut être employé à cause de la réduction partielle du chromate à l'ébullition).

Par voie sèche, on utilise la fusion au peroxyde de sodium, ou au carbonate, nitrate de potasse. On sépare préalablement le chrome à l'état d'hydrate, soit par l'ammoniaque à l'ébullition, soit à froid par CO^3Ba , CO^3Cd ou MgO ⁽¹⁾; avant d'effectuer cette séparation il est avantageux de séparer la majeure partie du fer par la méthode de Rothe (extraction du chlorure ferrique à l'éther).

Tous ces procédés nécessitent au moins une séparation; dans les deux premiers, le manganèse, le tungstène précipitent à l'état d'oxydes.

Méthode au persulfate. — La méthode que nous avons mise au point fournit au contraire un dosage *direct* et rapide.

Nous avons déjà vu à propos du dosage du manganèse, qu'en milieu acide, à température voisine de 60° , le chrome s'oxydait en même temps que le manganèse, sous l'action du persulfate d'ammoniaque.

La présence du nitrate d'argent n'est pas nécessaire, comme dans le cas du manganèse, mais elle accélère l'oxydation du chrome.

Le chromate produit est titré *immédiatement après le*

⁽¹⁾ Cette dernière méthode est généralement utilisée dans les laboratoires d'Amérique.

manganèse, avec la même liqueur arsénieuse; comme on ne peut pas voir la fin du virage, on verse un *faible* ⁽¹⁾ excès d'acide arsénieux, que l'on titre en retour avec la liqueur équivalente de $\text{Mn O}^4\text{K}$.

Nous allons étudier d'abord la réduction des chromates par l'acide arsénieux; nous donnerons ensuite les expériences qui nous ont permis de vérifier l'exactitude de la méthode, et de l'appliquer sans modification, *même aux aciers renfermant du vanadium*.

ÉTUDE DE LA RÉDUCTION DES CHROMATES
PAR L'ACIDE ARSÉNIEUX.

En milieu *neutre* les chromates ne sont pas réduits par l'acide arsénieux.

Pour le montrer, dans un volume connu de liqueur titrée de chromate, nous avons versé des volumes variables de liqueur arsénieuse; l'excès de celle-ci a été titré avec une liqueur d'iode équivalente ⁽²⁾.

Liqueur de chromate. — Pour nous rapprocher du cas du dosage des aciers, nous avons préparé une liqueur de chromate telle que

$$1\text{ cm}^3 = 0^{\text{mg}}.2\text{ Cr.}$$

On l'obtient en dissolvant dans 1^l d'eau 0^g,565 de bichromate de potassium chimiquement pur.

Liqueur arsénieuse. — C'est la liqueur précédemment décrite, à 0^g,645 de $\text{As}^2\text{ O}^3$ par litre.

⁽¹⁾ Nous avons vu que, dans ces conditions, 1^{cm}³ de la liqueur de $\text{Mn O}^4\text{K}$ correspondait très approximativement à 1^{cm}³ de la liqueur arsénieuse.

⁽²⁾ Nous n'utilisons pas dans ces expériences la liqueur de $\text{Mn O}^4\text{K}$ comme liqueur de retour, en raison des anomalies de titrage; on serait conduit à verser un volume relativement grand de cette liqueur, et l'approximation serait faible.

Liquueur d'iode. — On a dissous dans une solution concentrée d'iodure de potassium 1^g,655 d'iode sublimé, et étendu à 1^l.

Nous avons d'abord vérifié que la liqueur d'iode correspondait exactement à la liqueur arsénieuse; on connaît les conditions du titrage : l'acide iodhydrique formé est neutralisé au fur et à mesure par du bicarbonate de soude *en excès*; on verse la liqueur d'iode dans la liqueur arsénieuse, jusqu'à ce que la coloration bleue de l'empois d'amidon ⁽¹⁾ persiste; il est nécessaire d'agiter fortement.

Expériences.

Volume		
de chromate.	de la liqueur arsénieuse.	de la liqueur d'iode.
5	10,1	10,2
8	19,3	19,2
10	15,1	15,1
20	30,2	30,2

En milieu neutre, la réduction des chromates par l'acide arsénieux est donc nulle.

Il n'en est pas de même en milieu acide.

Influence de l'acidité. — A un même volume de liqueur de chromate, soit 10^{cm³} = 2^{mg} Cr, versé dans 40^{cm³} d'eau, on a ajouté une proportion croissante d'acide azotique à 36° B.

Dans chaque essai, on a versé un excès de liqueur arsénieuse; puis on a neutralisé l'acide libre par le bicarbonate, ajouté un excès de ce dernier, et titré à l'iode l'acide arsénieux libre.

(¹) Nous employons l'amidon soluble, déjà décrit.

Volume			
de NO^3H à 36°B.	de la liqueur arsénieuse versé.	de la liqueur d'iode.	utilisé de la liqueur arsénieuse
cm^3	cm^3	cm^3	cm^3
1	19,3	14	5,3
2	12,3	4,6	7,7
3	11	2,5	8,5
4	9,6	0,9	8,7
5	9,6	0,9	8,7

L'expérience montre qu'à partir d'une acidité donnée (4^{cm^3} ou 5^{cm^3} de NO^3H à 36°B. dans 50^{cm^3} de liqueur), on obtient des résultats constants.

En réalité, même pour une acidité très inférieure, 1^{cm^3} à 2^{cm^3} de NO^3H à 36°B. , on peut obtenir les mêmes résultats, à condition *d'agiter énergiquement et pendant plusieurs minutes.*

Par exemple, dans l'essai renfermant 1^{cm^3} de NO^3H , après avoir versé $12^{\text{cm}^3},05$ de liqueur arsénieuse, on a agité énergiquement pendant 5 minutes; on a dû verser ensuite seulement $3^{\text{cm}^3},6$ de solution d'iode; le volume de liqueur arsénieuse utilisé pour la réduction est donc de $8^{\text{cm}^3},45$.

De même l'essai n° 2 a donné, après 2 minutes seulement d'agitation énergique, $8^{\text{cm}^3},6$, comme volume d'acide arsénieux utilisé.

On peut suivre d'ailleurs, à l'œil, la décoloration progressive du chromate.

Les expériences précédentes montrent que la réduction du chromate par l'acide arsénieux, en milieu peu acide, est une *réaction lente*; en ajoutant une proportion d'acide plus élevée, on la rend plus rapide, et *pratiquement* instantanée. On peut penser que la réduction ne porte que sur l'acide chromique lui-même, qui serait mis en liberté par l'acide azotique.

D'après la réaction



1^{cm³} de la liqueur arsénieuse correspond à

$$0^{\text{mg}}, 35 \times 0^{\text{mg}}, 645 = 0^{\text{mg}}, 2257 \text{Cr};$$

par suite à 8^{cm³},7 correspond 1^{mg},965 Cr; or les essais renfermaient 10^{cm³} de chromate, soit 2^{mg} de chrome.

On peut donc conclure qu'aux erreurs d'expérience près, l'acide arsénieux réduit quantitativement les chromates suivant l'équation (1), en milieu suffisamment acide.

Étant donné que la réaction n'est pas une réaction absolument instantanée, on devra *agiter très énergiquement pendant le dosage*.

Remarques. — 1° Nous avons vu que le dosage de MnO⁴H par l'acide arsénieux s'effectuait en milieu peu acide; il n'y a pas à craindre de réduction du chromate; l'expérience montre en effet que *quelle que soit l'acidité du milieu*, le permanganate se réduit avant le chromate.

Les expériences de vérification ont été faites de la façon suivante : à un mélange de liqueurs de permanganate et de chromate, de teneurs connues, on a ajouté 40^{cm³} d'eau et des volumes d'acide azotique différents, et l'on a titré ensuite le manganèse, à la façon habituelle.

Liqueur de MnO⁴K..... 1^{cm³} = 0^{mg}, 2 MnO

Liqueur de CrO⁴K²..... 1^{cm³} = 0^{mg}, 2 Cr

Volume			
de MnO ⁴ K.	de CrO ⁴ K ² .	de NO ³ H à 36° B.	de As ² O ³ (titrage du manganèse).
cm ³	cm ³	cm ³	cm ³
5	6	3	5
5	6	10	5,1
3	3	3	3
3	3	10	3,2
2	10	3	2,1
2	10	10	2
1	25	3	1,2
1	25	15	1,1

Ainsi, quelle que soit l'acidité de la liqueur, le permanganate se réduit avant le chromate. Ces résultats sont une nouvelle confirmation de la validité du dosage du manganèse.

2° Comme on verse un excès d'acide arsénieux, on pourrait craindre une réduction du persulfate par l'acide arsénieux; il n'en est rien comme le montrent les expériences suivantes.

a. Dans 40^{cm³} d'eau, on a ajouté 10^{cm³} NO³ H à 36° B., non nitreux, 2^{cm³} de persulfate :

As ² O ³ .	Mn O ⁴ K.
6 ^{cm³} , 2	6 ^{cm³} , 05

Il n'y a donc aucune réduction.

b. Les mêmes essais ont été faits en présence de chromate.

Volume					
de Cr O ³ K ² .	de persulfaté.	de NO ³ H à 36° B.	de As ² O ³ versé.	de Mn O ⁴ K versé.	de As ² O ³ utilisé.
cm ³	cm ³	cm ³	cm ³	cm ³	cm ³
10	2	6	12, 15	3, 5	8, 65
10	3	6	13, 2	4, 5	8, 7
10	2	15	14	5, 3	8, 7
10	10	6	12, 3	3, 2	9, 1

Ainsi même en milieu très nitrique (15^{cm³} NO³ H à 36° B. dans 40^{cm³} d'eau) il n'y a pas de réduction du persulfate, employé dans les proportions indiquées pour le dosage (1). Il n'en serait pas de même si l'on employait comme réducteur le sulfate ferreux; nous avons vu plus haut (p. 30, note) que le persulfate oxydait les sels ferreux; l'oxydation est déjà très importante à froid.

(1) Si l'on employait un grand excès de persulfate, comme dans l'expérience n° 4, on obtiendrait un commencement de réduction par l'acide arsénieux.

Application aux aciers. — D'après ce qui précède, pour doser le chromate, à la suite du permanganate, il suffit de se placer en milieu suffisamment (1) nitrique (10^{cm^3} à 15^{cm^3} $\text{NO}^3 \text{H}$ à 36°B . pour 100^{cm^3} de liqueur), de verser la liqueur arsénieuse en agitant soigneusement et de doser l'excès avec la liqueur de permanganate équivalente (2).

La prise étant de $0^{\text{mg}},2$, 1^{cm^3} de la liqueur arsénieuse représente $0,113$ pour 100 Cr .

Nous avons vérifié la méthode d'abord sur des liqueurs synthétiques de manganèse et de chrome, puis sur des aciers dosés par d'autres méthodes.

Nous obtenons des liqueurs connues de chrome, en réduisant par l'acide sulfurique et l'alcool un poids connu de $\text{Cr}^2\text{O}^7 \text{K}^2$ pur; la réduction de $0^{\text{g}},565$ de bichromate donne une liqueur telle que :

$$1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{mg}},2 \text{ Cr}.$$

Puisque le permanganate se réduit le premier, quelle que soit l'acidité du milieu, on peut aciduler la liqueur avant ou après le dosage du permanganate.

Essais synthétiques. — Nous rappelons la composition des liqueurs utilisées :

Liqueur de $(\text{NO}^3)^2 \text{Mn}$	$1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{mg}},2 \text{ Mn}$.
» de $(\text{SO}^4)^3 \text{Cr}^2$	$1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{mg}},2 \text{ Cr}$
» arsénieuse	$1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{mg}},225 \text{ Cr}$

(1) On peut utiliser $\text{SO}^4 \text{H}^2$ au lieu de $\text{NO}^3 \text{H}$.

(2) Dans le cas des aciers à faible teneur en manganèse, la fin de la réduction du chromate est indiquée par la disparition de la teinte jaune; dans les aciers à teneur en manganèse $> 0,500$ pour 100 , il reste, après la réduction du chromate, la teinte jaune pâle due au manganèse; on s'assure dans ce cas que la réduction est bien finie en versant quelques gouttes de la liqueur de retour. [Si par mégarde on avait versé un trop grand excès de $\text{As}^2 \text{O}^3$ (6^{cm^3} à 10^{cm^3} par exemple), on ferait un nouvel essai.]

Volume				
de	de	de As^{2}O^3	de As^{2}O^3	Valeur
$(\text{NO}^3)^2\text{Mn}$.	$(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2$.	utilisé	utilisé	trouvée
pour le	pour le	pour la réduction.	pour la réduction.	en chrome.
manganèse.	manganèse.	manganèse.	manganèse.	manganèse.
cm^3	cm^3	cm^3	cm^3	mg
5	5	5,2	4,35	0,978
3	30	3,1	26,1	5,87
1	10	4,2	8,9	2
1	25	1,1	21,5	4,83
6	3	6,2	2,8	0,63

Aciers sans vanadium. — Nous donnons les résultats comparés de deux aciers types du *Bureau of Standards*, analysés par notre méthode, et par les méthodes suivies dans les laboratoires américains.

Dosages du chrome		Dosages					
publiés par le		par la méthode					
<i>Bureau of Standards</i> ,		au persulfate.					
Acier au Ni, Cr...	0,87	moy. 0,89	{ <table> <tr><td>0,900</td></tr> <tr><td>0,870</td></tr> <tr><td>0,880</td></tr> </table>	0,900	0,870	0,880	moy. 0,88
	0,900						
	0,870						
	0,880						
	0,88						
	0,92						
	0,83						
0,90							
0,86							
0,94							
0,92							
Acier au Cr; W...	3,49	moy. 3,51	{ <table> <tr><td>3,42</td></tr> <tr><td>3,43</td></tr> <tr><td>3,41</td></tr> </table>	3,42	3,43	3,41	moy. 3,42
	3,42						
	3,43						
	3,41						
	3,47						
	3,51						
	3,49						
3,55							
3,54							
3,54							

Aciers au chromé vanadium. — Tous les procédés d'oxydation du chrome à l'état de chromate oxydent en même temps le vanadium à l'état de vanadate.

Si l'on emploie le sulfate ferreux comme réducteur, on réduit non seulement le chromate mais le vanadate; l'excès

de sel ferreux est oxydé par une liqueur titrée de permanganate; ce dernier oxyde aussi V^2O^4 .

Si l'oxydation de V^2O^4 était complète dans les conditions de l'opération, le titrage du chromate serait exact; en réalité, à froid, l'oxyde inférieur de vanadium n'est oxydé que lentement par MnO^4K , le virage n'est pas net, en raison de cette oxydation lente. (Nous en reparlerons plus loin à propos du dosage du vanadium.)

C'est pour obvier à cet inconvénient que la plupart des Ouvrages d'analyse recommandent de séparer préalablement le vanadium du chrome. Voici par exemple la méthode de Blair ⁽¹⁾: après attaque par l'eau régale et évaporation à sec en présence d'un excès de HCl , on élimine le fer par la méthode de Rothe (extraction à l'éther), le liquide non éthéré renferme le vanadium et le chrome; on précipite le chrome à l'ébullition en versant la liqueur d'attaque dans un excès de lessive de soude; tout le vanadium passe en solution; le chrome reste dans le précipité.

En réalité *la séparation n'est pas rigoureuse*; en présence d'un excès d'alcali, l'oxyde de chrome passe en partie dans le filtrat, à l'état de chromite; l'erreur croît avec l'excès d'alcali. Cette fraction échappe ainsi au dosage ⁽²⁾.

La méthode au persulfate, avec réduction du chromate par l'acide arsénieux, se prête au contraire admirablement

⁽¹⁾ *Journal of the American Chemical Society*, t. XXX, p. 1229.

⁽²⁾ Nous citons quelques essais montrant l'influence de l'excès d'alcali. On a dissous respectivement dans 50^{cm}³ d'eau, 1^g, 2^g, 5^g, 10^g de soude pure en plaques. Dans la dissolution bouillante, on a versé 30^{cm}³ d'une liqueur de sulfate de chrome, telle que

$$1\text{ cm}^3 = 0.001 \text{ Cr.}$$

c'est-à-dire renfermant 30^{mg} de chrome.

La précipitation ne se déclenche qu'après ébullition; nous avons fait bouillir chacune des liqueurs pendant 20 minutes.

La liqueur filtrée (nous n'avons pas lavé le précipité pour ne pas

au dosage du chrome, même en présence de vanadium: nous allons montrer en effet que *l'acide vanadique n'est pas réduit par l'acide arsénieux, quelle que soit l'acidité du milieu.*

Des liqueurs titrées de vanadium ($1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{mg}},001 \text{ V}$), obtenues en dissolvant dans l'eau du métavanadate d'ammoniaque chimiquement pur, ont été traitées, en milieu d'acidité variable, par l'acide arsénieux. Après neutralisation de l'acide libre par le bicarbonate de soude, et addition d'un excès de ce dernier, nous avons dosé à l'iode l'acide arsénieux libre; tous les essais ont été faits avec le même volume d'eau, 40^{cm^3} .

de la liqueur de vanadium.	Volume		de la liqueur d'iode.
	de NO^3H à 36°B .	de la liqueur arsénieuse versée.	
cm^3	cm^3	cm^3	cm^3
10	2	15,3	15,4
10	10	16,5	16,4
5	2	10,1	10
5	5	12,3	12,15

entraîner d'hydrate) a été neutralisée par NO^3H , puis oxydée au bain-marie, en présence de nitrate d'argent et de persulfate.

Le chromate formé a été dosé par l'acide arsénieux.

Liquore arsénieuse..... $1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{mg}},645 \text{ As}_2\text{O}_3 = 0^{\text{mg}},225 \text{ Cr}$

Liquore de $\text{Mn O}^4\text{K}$ $1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{mg}},2 \text{ Mn}$

Poids de soude caustique employé.	Volume		Teneur en chrome de l'essai.	Erreur relative.
	de la liquore arsénieuse versé.	de la liquore de permanganate versé.		
g	cm^3	cm^3	mg	
10	13	1,4	2,6	0,085
5	5,8	2,4	0,765	0,025
2	2,2	1,1	0,25	0,008
1	1,4	0,9	0,11	0,003

On voit que l'erreur est importante si l'on utilise un excès d'alcali; or la séparation complète du vanadium nécessite un excès (nous donnerons des précisions à propos du dosage de cet élément).

Si l'ébullition avec l'alcali n'est pas prolongée, l'erreur est encore plus grande.

On retrouve aux erreurs d'expérience près un volume d'iode équivalent au volume d'acide arsénieux versé. Il ne s'ensuit que la réduction de l'acide vanadique est nulle ⁽¹⁾, que si l'on est certain que l'oxyde V^2O^4 n'est pas oxydé par l'iode; pour le démontrer nous préparons une liqueur renfermant l'oxyde V^2O^4 , en réduisant par le chlorure titaneux la solution de vanadate; si l'on ajoute quelques gouttes d'iode et de l'amidon, le virage au bleu s'obtient à la première goutte; l'iode n'oxyde donc pas V^2O^4 ⁽²⁾.

On peut donc titrer le chromate très exactement en présence de vanadate, en utilisant l'acide arsénieux comme réducteur.

La méthode proposée est donc absolument générale et fournit un dosage *direct*, applicable à tous les genres d'aciers.

Nous citons les dosages comparés d'un acier au chrome, vanadium, fourni par le *Bureau of Standards*.

Dosages publiés par le ..		Méthode au persulfate.	
<i>Bureau of Standards.</i>			
1,34	} moyenne 1,35		} moyenne 1,36
1,35			
1,37		1,350	
1,33		1,365	
1,37		1,370	
1,35			
1,38			

Cette méthode s'est montrée d'un *rendement énorme* : elle a permis au même manipulateur de faire dans sa

⁽¹⁾ En versant un excès de liqueur arsénieuse dans la solution de métavanadate on n'observe aucune teinte bleue, caractéristique de l'oxyde V^2O^4 .

⁽²⁾ Un excès de chlorure titaneux ne gêne pas, car ce dernier n'est pas oxydé par l'iode.

journée normale 50 dosages de manganèse et 50 dosages de chrome, alors que par la méthode au chlorate d'une part (dosage du manganèse), et par séparation préalable du chrome par l'ammoniaque d'autre part, un manipulateur unique pouvait à peine conduire 10 à 12 dosages, et fournissait des résultats moins précis.

II. -- Méthodes de réduction basées sur l'emploi du chlorure titaneux.

Parmi les réducteurs utilisés dans l'analyse volumétrique, le chlorure titaneux joue un rôle des plus intéressants, et encore peu connu.

Son emploi a été signalé, pour la première fois, par Knecht et Hibbert ⁽¹⁾, qui l'ont appliqué au dosage du fer ⁽²⁾.

Nous avons été conduit à l'utiliser dans le dosage de plusieurs métaux, en particulier du *molybdène* et du *vanadium*, dont l'analyse dans les aciers, par les procédés habituels, présente de réelles difficultés. Il nous a permis, de plus, de donner une *réaction spécifique* du *molybdène* et du *tungstène*, très intéressante dans le cas de la recherche de traces de ces métaux.

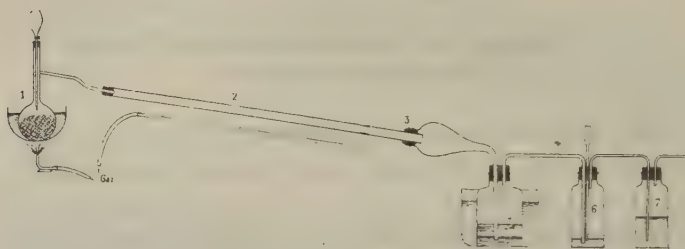
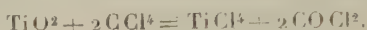
Nous n'avons pas trouvé dans le commerce la solution de chlorure titaneux; on vend du chlorure titanique, qui sert à la préparer; mais ce dernier peut être préparé lui-même commodément, avec un excellent rendement.

⁽¹⁾ TREADWELL, *Analyse quantitative* (loc. cit., p. 655).

⁽²⁾ Nous signalons que cette méthode fournit le procédé le plus élégant et le plus précis pour doser le fer, principalement dans le cas des faibles teneurs (< 1 pour 100).

La réduction s'effectuant à froid, contrairement au dosage par le chlorure stanneux, permet l'emploi de l'indicateur du fer, le sulfocyanure de potassium ou d'ammonium. On peut affirmer et doser $0^{mg}, 1$ de fer.

Préparation du chlorure titanique. — Nous utilisons la méthode de Demarçay; on fait réagir des vapeurs de tétrachlorure de carbone ⁽¹⁾ sur du rutile pulvérisé et chauffé vers 450° dans une grille à combustion, ou dans un four électrique.



Préparation du chlorure titanique.

LÉGENDE. — 1, Ballon renfermant de la tournure de cuivre; 2, tube de porcelaine; 3, rondelle de caoutchouc, appliquée sur tampon d'amiante; 4, tétrachlorure de carbone; 5, chlorure titanique; 6, récipient avec tube de sûreté; 7, absorbeur à potasse.

Il distille un mélange de TiCl_4 et de CCl_4 ; le schéma montre la disposition de l'appareil. Pour obtenir un courant régulier de vapeurs de CCl_4 , on fait tomber ce dernier goutte à goutte sur de la tournure de cuivre, placée dans un ballon chauffé au bain-marie. Le tube où est chauffé le rutile est relié à une allonge dont on a courbé à angle convenable la partie étroite, de façon à l'engager dans un flacon à large goulot. Les ligatures sont faites avec grand soin de façon à éviter toute fuite (il est avantageux de paraffiner les bouchons en liège).

Le chlorure titanique est recueilli en majeure partie dans le premier flacon; on dispose, à la suite du deuxième

(1) Le tétrachlorure de carbone *industriel*, renfermant 2 à 3 pour 100 de sulfure de carbone, convient très bien.

réceptient, un absorbeur à potasse pour décomposer CO Cl^2 très toxique.

Avant de commencer l'opération, *il est indispensable de dessécher parfaitement l'appareil*, au moyen d'un courant lent d'air sec; des traces d'humidité décomposent en effet Ti Cl^3 en donnant de l'acide titanique, Ti O^2 , qui obstrue les tubes à dégagement : pour cette raison, il est avantageux d'employer des tubes à section intérieure assez grande (diamètre intérieur : 5 mm à 6 mm).

Le mélange de Ti Cl^4 et de CCl^4 est recueilli dans une ampoule à décantation; on sépare ainsi la presque totalité de CCl^4 entraîné. Par distillation *fractionnée*, on peut séparer complètement Ti Cl^4 (*téb.* Ti Cl^4 : 136° , *téb.* CCl^4 : 78°).

Mais cette opération n'est pas nécessaire.

Préparation du chlorure titaneux. — La liqueur provenant de la séparation du tétrachlorure de carbone est additionnée de deux fois son volume environ de H Cl . On la réduit par le zinc jusqu'à ce que son titre n'augmente sensiblement plus. La liqueur violette obtenue renferme à côté du chlorure titaneux un peu de chlorure de zinc. Pour les applications pratiques, ce dernier n'est pas gênant du tout; il est donc inutile de le séparer.

Comme les liqueurs de Sn Cl^2 , la solution de Ti Cl^3 doit se conserver à l'abri de l'air, en atmosphère carbonique par exemple.

Détermination du titre de la solution de chlorure titaneux. — Le titre de la solution doit être déterminé avec *grand soin* avant chaque opération ⁽¹⁾. A cet effet, on utilise une liqueur connue de fer électrolytique (ou simplement de clavecin) ($1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{g}},001 \text{ Fe}$, à l'état de Fe Cl^3) ⁽²⁾.

(1) *Pratiquement* il ne varie pas dans un intervalle de 24 heures.

(2) On attaque, au bain-marie, 1^{g} de fer électrolytique, par H Cl

La prise de Fe Cl^3 (25^{cm^3} par exemple) est additionnée de 15^{cm^3} environ de solution de sulfoeyanure de potassium (100^{g} environ par litre) et de quelques centimètres cubes de H Cl chimiquement pur (exempt de substances oxydantes : $\text{NO}^3 \text{ H}$, NO Cl , etc.).

On verse lentement et *en agitant énergiquement* la solution de Ti Cl^3 (il est commode d'employer une fiole conique); la décoloration est lente et, si l'agitation n'a pas été suffisante, on est conduit à verser un excès de réducteur. Aussi est-il indispensable de s'assurer avec la liqueur de Fe Cl^3 que la solution se colore en rose à la première goutte. L'emploi de cette liqueur de retour nous paraît nécessaire; il y a avantage aussi à utiliser *un excès d'indicateur*. Dans ces conditions, on effectue un virage très net, à une ou au moins deux gouttes, avec des liqueurs telles que 1^{cm^3} représente environ 1^{mg} de fer.

APPLICATIONS.

I. — Dosage du molybdène dans les aciers.

Les méthodes que l'on trouve généralement décrites pour le dosage du molybdène *dans les aciers* sont les suivantes :

a. Précipitation du molybdène à l'état de sulfure, après séparation préalable du fer, calcination du sulfure, pesée de Mo O^3 .

b. Réduction de Mo O^3 (préalablement séparé du fer),

pur; la dissolution achevée, on oxyde le fer par du permanganate en poudre, projeté par petites pincées, jusqu'à ce qu'une touche au *ferricyanure* ne soit plus verte. On fait bouillir un quart d'heure pour chasser le chlore; après refroidissement, on étend à 1 litre.

par l'hydrogène naissant, oxydation par MnO_4K titré de l'oxyde inférieur formé.

Nous allons commencer par faire une étude critique de ces procédés; nous donnerons ensuite la méthode proposée au chlorure titanéux.

a. Précipitation du molybdène à l'état de sulfure.

Deux méthodes sont généralement suivies :

1° Après attaque par HCl , additionné de quelques centimètres cubes de NO_3H , on réduit le fer à l'ébullition par un courant de gaz sulfureux; après refroidissement, on sature la liqueur d'acide sulfhydrique, on la place dans une bouteille à pression et l'on maintient plusieurs heures à température voisine de 60° .

2° Après attaque à l'eau régale, on sépare le fer par un alcali en excès; si l'on utilise la potasse ou la soude *en excès*, à l'ébullition, tout le molybdène passe dans la liqueur alcaline, à condition de verser la liqueur d'attaque dans la base; si l'on utilise l'ammoniaque, trois séparations sont nécessaires.

La liqueur alcaline est saturée ensuite de H_2S et l'on précipite le sulfure de molybdène, noir, par l'action d'un acide.

Ces méthodes donnent des résultats acceptables dans le cas des teneurs voisines de 1 pour 100 ou supérieures, mais nettement inférieurs dans le cas des teneurs faibles, de l'ordre de 0,2, 0,3 pour 100 par exemple; nous citons plus loin les valeurs trouvées dans des essais synthétiques.

La précipitation *directe* par H_2S après réduction du fer est, en général, difficilement complète; d'autre part, si l'acier renferme des métaux du groupe du cuivre, leur séparation ultérieure s'impose.

La précipitation du sulfure de molybdène à partir du sulfosel alcalin est plus facilement complète; mais la

séparation du sulfure, le lavage sont délicats : le précipité ne se décante bien qu'en milieu *très étendu* (1^l d'eau) et *lentement* (il est bon d'attendre 24 heures).

Les analyses faites, par ces méthodes, sur des liqueurs synthétiques, nous ont donné des résultats inférieurs. L'opération est d'ailleurs *longue*, et de plus la calcination du sulfure à l'état de Mo O_3 est délicate ⁽¹⁾, en raison de la sublimation facile de cet oxyde.

Dans toute l'étude qui suit, nous avons utilisé des liqueurs synthétiques faites à partir de Mo O_3 pur; de l'acide molybdique *pur* du commerce a été chauffé avec précaution au rouge sombre avec un peu d'acide azotique pour détruire les matières organiques; on l'a ensuite fondu avec du carbonate de soude chimiquement pur et l'on a déterminé son titre, sur forte prise, par le procédé au sulfure, très exact pour ces teneurs-là.

Pesé.	Dosage.	
0 ^g , 280 Mo O_3	0, 279	0, 279

Nous donnons ci-dessous quelques essais faits d'après le deuxième procédé (précipitation du molybdène dans la solution du sulfosel alcalin).

Les essais synthétiques ont été faits à partir d'une liqueur de molybdate, telle que

$$1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{g}}, 001 \text{ Mo},$$

c'est-à-dire renfermant $1^{\text{g}}, 5 \text{ Mo O}_3$ pur au litre; à la liqueur de molybdate, rendue chlorhydrique, nous avons ajouté 10^{cm^3} d'une solution de chlorure ferrique commercial représentant environ 2^g de fer.

⁽¹⁾ Il est nécessaire de s'assurer après calcination que l'acide molybdique ne renferme pas de silice provenant de l'alcali utilisé; à cet effet on volatilise Mo O_3 dans un courant de H Cl vers 600° ; il reste la silice.

Nous donnons aussi le dosage d'un acier au molybdène, dont la détermination a été faite un grand nombre de fois par la méthode au chlorure titaneux que nous décrirons plus loin.

1^o *Essais synthétiques :*

Teneur en molybdène de l'essai.	Pourcentage correspondant en supposant la prise de 2 ^e .	Poids de MoO ₃ trouvé.	Molybdène pour 100 correspondant.
20 ^{mg}	1	0,028	0,930
10	0,5	0,012	0,400
6	0,3	0,006	0,215

2^o *Acier au molybdène :*

Valeurs trouvées par la méthode au chlorure titaneux.	0,970
	0,930
	0,950
	0,950

Par séparation du molybdène par un alcali et précipitation du sulfosel, nous avons trouvé pour une attaque de 6^e :

Poids de MoO ₃	0,079	d'où	Mo pour 100	0,880
	0,0845			0,940

b. Méthode de réduction par le zinc. — Voici, d'après Ledebur (*loc. cit.*, p. 185), le mode opératoire :

« On dissout 1^g,5 d'acier dans 20^{cm³} de NO₃ H à 24° B., on évapore à sec, on dissout le résidu dans 20^{cm³} H Cl, on évapore de nouveau, et l'on redissout dans 10^{cm³} H Cl; on dissout d'autre part dans une fiole graduée (de 30^{cm³}) dans 100^{cm³} d'eau, 20^g de Na OH caustique pour un ferro-molybdène, 10^g pour un acier au molybdène, on y verse la solution à analyser, on amène au trait, et l'on agite bien. On prélève 200^{cm³} du filtrat qui correspond à 1^g d'acier, on les verse dans une fiole d'Erlenmeyer,

on y ajoute 10^g de zinc, puis 100^{cm³} de SO⁴ H² chaud, au $\frac{1}{5}$; on chauffe ensuite la fiole au bain de sable pendant 20 à 25 minutes et l'on procède comme pour le dosage du phosphore, sans oublier de doser à part la quantité d'impuretés oxydables, contenue dans le zinc; si la teneur en molybdène est faible, on diluera deux fois la solution de caméléon servant au dosage du fer. »

Si l'on admet la formule Mo¹²O¹⁹, pour l'oxyde inférieur obtenu, 1^{cm³} de la liqueur de permanganate du fer correspond à 0,605 de Mo pour 100, la prise étant de 1^g.

Nous avons fait une étude très longue et très soignée de cette méthode; nous ne sommes arrivé à obtenir des résultats acceptables que grâce à certains détails opératoires non mentionnés ci-dessus et qui nous semblent très importants.

1^o Si l'on effectue le dosage, d'après Ledebur, sur 1^g,5 d'acier, le titrage avec une liqueur de Mn O⁴ K dédoublée (1^{cm³} = 0^{mg},303 Mo) n'exige qu'un volume d'environ 1^{cm³},5 dans le cas d'une teneur égale à 1 pour 100, teneur la plus courante dans les aciers. *Il importe donc d'être absolument sûr que seul l'oxyde Mo¹²O¹⁹ réagit sur le permanganate.*

Or, dans le titrage au permanganate, on constate que la limite d'oxydation est très difficile à déterminer, le virage au rose ne persistant pas; l'hésitation porte sur près de 0^{cm³},5 soit en Mo pour 100, 0,150 environ (et très souvent plus).

Cette incertitude sur le virage provient de l'oxydation lente de matières organiques: les lessives de soude caustique ordinaire, neutralisées et acidulées, réagissent sur Mn O⁴ K; leur action sur le papier du filtre entraîne le passage en solution de matières organiques; enfin, la liqueur d'attaque elle-même renferme des dérivés nitrés (dérivés constituant les teintes Eggertz) incomplètement détruits, et qui sont oxydés par le permanganate.

Nous n'avons obtenu de virage certain (coloration rose persistant au moins 1 minute) qu'en oxydant préalablement les dérivés organiques par du permanganate concentré. A cet effet, la liqueur alcaline, neutralisée et acidulée par SO^4H^2 , est additionnée de 10cm^3 environ de permanganate (liqueur du dosage du fer) : la décoloration du permanganate est visible à l'œil; au bout d'un quart d'heure, la liqueur restant rose, on ajoute alors le zinc.

2° D'autre part, la proportion de soude indiquée est insuffisante pour retenir tout le molybdène; dans l'hydrate de fer, nous avons pu déceler ce métal par le procédé que nous décrirons plus loin.

3° Le poids de zinc à utiliser nous paraît un peu faible.

Voici quelques résultats obtenus sur des liqueurs de molybdate de soude ($1\text{cm}^3 = 0^g,001\text{ Mo}$).

Teneur en molybdène de l'essai.	Poids de zinc utilisé pour la réduction.	Teneur trouvée en molybdène.
mg	g	mg
10	5	$\left. \begin{array}{l} 7 \\ 7,5 \end{array} \right\}$
10	10	$\left. \begin{array}{l} 8,3 \\ 8,7 \end{array} \right\}$
10	20	$\left. \begin{array}{l} 9,6 \\ 9,8 \end{array} \right\}$

4° Enfin, nous signalons que dans le cas des aciers au chrome molybdène, la séparation par la soude *en excès* fait passer une fraction du chrome en liqueur à l'état de *chromite* ⁽¹⁾; le sel chromique obtenu après neutralisation est réduit par le zinc à l'état du sel chromeux, et la consommation de $\text{Mn O}^4\text{ K}$ se trouve fortement augmentée.

Nous allons aborder maintenant l'exposé de la méthode que nous avons établie. Nous étudierons

(1) Nous avons donné des précisions dans le dosage du chrome.

successivement l'équation de réduction (essais synthétiques sans fer), l'influence de l'acidité et de la concentration en molybdène; nous donnerons ensuite les conditions d'application de la méthode aux aciers (essais synthétiques avec fer, excès d'alcali nécessaire pour la séparation de tout le molybdène, en une *seule* opération).

MÉTHODE AU CHLORURE TITANEUX. — *Principe.* — Soit une liqueur de molybdate alcalin.

En milieu faiblement chlorhydrique (acidité libre voisine de 1^{cm^3} HCl à 22° B. dans 100^{cm^3} environ de liqueur) et pour des concentrations faibles en molybdène ($< 0^{\text{g}},100$ Mo par litre), le chlorure titaneux réduit l'acide molybdique à l'état d'oxyde de formule bien définie : Mo^2O^5 .

Pour démontrer cette réaction, nous avons traité des liqueurs connues de molybdate par le chlorure titaneux; la fin de la réduction n'étant décelée par aucun caractère, nous versons un excès de réducteur; cet excès est dosé à l'aide d'une liqueur de retour ne réagissant pas sur l'oxyde inférieur de molybdène; nous utilisons à cet effet la liqueur de Fe Cl^3 servant à établir le titre de chlorure titaneux ($1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{g}},001$ Fe); ce dernier titrage est fait en présence de sulfocyanure. Comme ce dernier donne aussi avec le molybdène une réaction colorée, nous décrirons d'abord cette réaction.

Étude de la réaction colorée du sulfocyanure et du molybdène; réaction très sensible du molybdène. — Si l'on ajoute du sulfocyanure à une liqueur chlorhydrique de molybdate alcalin, on n'observe aucune coloration : l'acide molybdique, MoO^3 , ne donne donc pas de réaction colorée avec le sulfocyanure.

Versons au contraire du chlorure titaneux; MoO^3 est réduit, on obtient une teinte qui va du *vermeil* au rouge

sang; suivant la concentration en molybdène. La réaction classique généralement décrite est la suivante :

« Si l'on traite la solution acide de molybdène par Sn ou Sn Cl_2 , on obtient un précipité rouge sang, même en présence d'acide phosphorique » [TREADWELL, *Analyse qualitative* (*loc. cit.*, p. 495)]. On peut rendre cette réaction *excessivement sensible* et s'en servir pour déceler des *traces de molybdène*, en opérant de la façon suivante :

On verse goutte à goutte le chlorure titaneux, la *teinte de la liqueur monte progressivement*; des traces de molybdène ($0^{\text{mg}},5$ Mo dans 500^{cm^3} de liqueur) se décèlent ainsi facilement; si la teneur en molybdène de la liqueur est de quelques milligrammes, la teinte passe du vermeil au rouge sang, rappelant la coloration donnée par les sels ferriques; si l'on cesse de verser du chlorure titaneux, elle décroît lentement et passe au jaune or au bout d'une dizaine de minutes environ. S'il reste de l'acide molybdique non réduit, les mêmes phénomènes se reproduisent par addition nouvelle de chlorure titaneux; quand *tout* l'acide molybdique est réduit, la teinte obtenue, jaune or, reste fixe et ne *varie plus par addition de Ti Cl_3* ⁽¹⁾.

Ainsi, la réaction colorée du sulfocyanure et du molybdène caractérise des oxydes dont le degré d'oxydation est différent de Mo O_3 ; les liqueurs acides renfermant l'oxyde $\text{Mo}^{12} \text{O}^{19}$, provenant de la réduction de Mo O_3 par le zinc, donnent aussi avec le sulfocyanure la même teinte jaune or; celle-ci nous paraît donc caractéristique de tous les degrés de réduction de Mo O_3 , à partir de $\text{Mo}^2 \text{O}_5$.

L'indicateur utilisé dans le titrage de l'excès de chlorure titaneux versé donne donc une réaction colorée à la fois avec le fer et avec le molybdène; par suite, il est difficile de déceler à quel instant précis l'excès de réducteur

(1) Pour une concentration donnée en molybdène, l'intensité de la teinte croît avec l'acidité libre.

est détruit, la coloration due au sulfocyanure ferrique se superposant à la teinte jaune or donnée par le molybdène. On tourne commodément la difficulté en opérant de la façon suivante :

On verse du chlorure ferrique, *en agitant soigneusement*, jusqu'à teinte rouge faible persistante, et l'on ajoute du chlorure titaneux goutte à goutte jusqu'au virage au jaune or; ce dernier se saisit très *facilement* avec de l'habitude.

Dans les conditions d'acidité et de concentration en molybdène que nous décrirons, le chlorure ferrique versé en excès n'oxyde pas sensiblement l'oxyde Mo^2O^3 .

Remarque. — D'après ce qui a été dit de la réaction colorée du molybdène et du sulfocyanure, on comprend que ce dernier ne doit pas être mis avant la réduction; la teinte rouge que donnerait le molybdène, et dont la décroissante est lente, rendrait impossible l'emploi de la liqueur de retour.

Essais synthétiques sans fer. — Pour établir la réaction de réduction, nous avons effectué une série d'essais synthétiques. Nous avons utilisé les liqueurs suivantes :

Liqueur de molybdate..... $1\text{ cm}^3 = 1^{\text{mg}}$ de molybdène

Liqueur de TiCl_3 $1\text{ cm}^3 = 1^{\text{mg}}, 1$ de fer

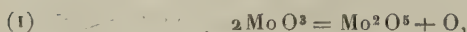
Dans chaque essai on a ajouté 500 cm^3 d'eau, 4 cm^3 HCl à 22°B .

Les résultats obtenus sont condensés dans le Tableau suivant :

Teneur en molybdène.	TiCl_3 versé.	FeCl_3 versé.	TiCl_3 utilisé pour la réduction.	Rapport { $\frac{\text{TiCl}_3 \text{ utilisé}}{\text{Teneur en Mo}}$
	cm^3	cm^3	cm^3	
10^{mg}	{ 5,9 6,4 }	{ 0,65 1,2 }	{ 5,32 5,32 }	0,532
15	9,3	1,4	8,04	0,536
20	11,4	0,95	10,55	0,527
25	16,15	3,45	13,14	0,526
30	19,75	4,55	15,65	0,522

Le Tableau ci-dessus montre qu'entre les quatre premiers rapports, l'écart extrême est de $\frac{1,08}{100}$ en valeur relative; l'approximation est un peu moindre pour le dernier.

Si l'on admet la réaction



comme 16 d'oxygène correspondent à 112 de fer, 1^{mg} de fer correspond à 1^{mg},714 de molybdène; par suite le volume de TiCl_3 utilisé pour la réduction correspond à

$$5,32 \times 1,1 \times 1,714 = 10^{\text{mg}}, 1 \text{ Mo.}$$

On retrouve, au $\frac{1}{100}$, la teneur en molybdène de l'essai. La précision des dosages ne donne pas plus; le virage est connu à une division près.

On peut donc conclure que la réduction de MoO_3 par le chlorure titaneux conduit à l'oxyde Mo_2O_5 .

La teneur en molybdène de l'essai est donc représentée par

$$A_{\text{gr}} = 1,714 \times n,$$

n étant le nombre de centimètres cubes de chlorure titaneux utilisés, évalués en grammes de fer.

Influence de l'acidité libre. — A un même volume d'eau, 500^{cm³}, renfermant la même teneur de molybdate alcalin, 20^{mg} de Mo, exactement neutralisée, on a ajouté une proportion croissante de HCl pur.

Du volume total de TiCl_3 versé, on a retranché la valeur en chlorure titaneux de la liqueur de retour employée.

Liqueur de TiCl_3 ... 1^{cm³} = 1^{mg},03 Fe = 1^{mg},76 Mo

Volume de HCl à 22° B.	Volume de TiCl_3 utilisé pour la réduction.	Valeur trouvée en molybdène.	Erreur relative.
cm ³	cm ³	mg	
1	11,3	19,88	0,006
5	11,3	19,88	0,006
10	11,5	20,2	0,010
20	11	19,3	0,035
30	10,65	18,7	0,065

Les résultats précédents montrent que pour une acidité libre supérieure à 10^{cm^3} HCl à 22° B. dans 500^{cm^3} de liqueur, on obtient des résultats nettement plus faibles; d'autre part, quand l'acidité libre croît, la teinte donnée par le molybdène et le sulfocyanure augmente d'intensité, à concentration en molybdène constante, et le virage devient plus difficile à saisir.

Nous attribuons l'infériorité des résultats obtenus dans ce cas à une oxydation de Mo^2O^5 par la liqueur de retour; *on peut s'en rendre compte directement* en utilisant la réaction que nous avons signalée plus haut pour déceler des traces de molybdène; nous avons vu en effet que si dans une liqueur renfermant de l'acide molybdique on verse goutte à goutte du chlorure titaneux, la teinte *monte progressivement*.

Supposons qu'il y ait eu réoxydation d'une fraction de l'oxyde Mo^2O^5 par la liqueur de retour; quand l'excès de Fe Cl^3 sera réduit (virage), si l'on continue à verser goutte à goutte du chlorure titaneux, on constatera la montée de la teinte ⁽¹⁾; c'est ce que l'expérience vérifie quand l'acidité de la liqueur dépasse la concentration indiquée.

Il y aurait intérêt à trouver un indicateur qui permettrait de saisir la fin de la réduction de Mo O^3 . Le titrage serait alors simplifié et d'autre part la cause d'erreur due à une oxydation partielle de Mo^2O^5 par la liqueur de retour serait par là même supprimée.

Influence de la concentration en molybdène. — A un

(1) L'expérience montre, en effet, qu'étant donnée une solution peu acide renfermant à la fois du chlorure ferrique et de l'acide molybdique, le chlorure titaneux réduit le sel ferrique avant l'acide molybdique; si, en effet, on ajoute à la liqueur du sulfocyanure avant le titrage, on constate que lorsque la coloration rose due au sulfocyanure ferrique disparaît, elle fait place à la coloration caracté-

même volume d'eau, 200 cm^3 , on a ajouté des teneurs croissantes en molybdène et le même volume d'acide libre (1 cm^3 HCl pur pour 100 cm^3 de liqueur).

Teneur en molybdène de l'essai.	Volume de TiCl_3 versé.	Volume de FeCl_3 versé.	Valeur trouvée en molybdène.	Erreur relative pour 100.
mg	cm^3	cm^3	mg	
5	8,35	5,3	4,95	0,01
10	7,9	1,75	10,2	0,02
15	16,1	7,5	14,6	0,025
20	19,3	8	19,2	0,04
30	23,6	6,6	28,7	0,043
50	35,5	7,8	45,7	0,086

Le Tableau précédent montre que pour des concentrations en molybdène voisines de 20 mg de molybdène dans 200 cm^3 , c'est-à-dire de $0,100$ de molybdène par litre, on obtient des résultats inférieurs.

D'ailleurs quand la teneur de l'essai en molybdène croît

ristique du molybdène, augmentant par addition progressive de chlorure titanéux.

Expériences. — Les essais suivants ont été faits dans les mêmes conditions d'acidité 1 cm^3 HCl dans 100 cm^3 de liqueur.

Liqueur de TiCl_3 $1\text{ cm}^3 = 1\text{ mg},001\text{ Fe}$

Liqueur de Mo..... $1\text{ cm}^3 = 1\text{ mg Mo}$

de la liqueur de molybdène	Volume	
	de FeCl_3 .	de TiCl_3 versé jusqu'à disparition de la teinte du sulfocyanure ferrique.
cm^3	cm^3	cm^3
4	2	2,1
1	1	1,05
1	3	3,1

Le volume de chlorure titanéux versé jusqu'à disparition de la coloration due au sel ferrique correspond exactement à la réduction de ce dernier.

Cette hiérarchie, dans la réduction par le chlorure titanéux, est très intéressante.

pour une acidité libre constante, la teinte donnée par le sulfocyanure et le molybdène augmente d'intensité et le virage se saisit moins facilement; la précision de la mesure diminue. Nous attribuons comme précédemment l'infériorité des résultats à une oxydation partielle dans ce cas de $M^2 O^5$ par le chlorure ferrique.

D'après ce qui précède, la méthode n'est pas assez précise pour être appliquée au dosage des ferro-molybdènes, dont les teneurs atteignent 70 pour 100; même en attaquant 0^g,1 seulement du ferro-alliage, la prise renferme 70^{mg}, c'est-à-dire une teneur supérieure à la limite indiquée plus haut.

Application aux aciers. — Dans l'attaque, on évite l'emploi de $NO^3 H$ en raison de son action sur le chlorure titaneux; de même les réactifs utilisés doivent être rigoureusement exempts de substances oxydantes, de façon que l'essai à blanc dû à ces réactifs soit négligeable ou de l'ordre de 2 à 3 divisions seulement de chlorure titaneux ⁽¹⁾. A cet effet, on utilise de l'acide chlorhydrique chimiquement pur (dans l'établissement du titre du chlorure titaneux, si l'acide chlorhydrique renferme des oxydants, la teinte rouge du sulfocyanure ferrique remonte *très rapidement*, après la réduction; les résultats obtenus, non constants, varient avec la proportion de cet acide utilisé); de même on emploie la soude du sodium ou du sulfate ou la potasse du sulfate. Ces réactifs sont évidemment coûteux, mais le bénéfice que l'on retire de la *rapidité du dosage* et de la *précision* obtenue, est une compensation.

Mode opératoire. — On attaque 4^g d'acier par $H Cl$ concentré (40^{cm³}) au bain de sable en recouvrant le becher

⁽¹⁾ Pour l'obtenir dans des conditions tout à fait comparables à celles du dosage, on traite 4^g d'un acier *au carbone*, par le procédé décrit; le titrage donne l'essai à blanc.

d'un verre de montre; la dissolution achevée, on oxyde le fer en ajoutant par pincées du MnO^4K en poudre, 2^g,5 environ); on fait bouillir quelques minutes pour chasser le chlore; on s'assure qu'il ne s'en dégage plus à la réaction de l'iodure d'amidon (papier imprégné de KI et d'amidon); on peut aussi vérifier qu'une touche au ferri-cyanure, sur porcelaine, reste faiblement verdâtre; on se place toujours dans ce cas en rajoutant au besoin quelques gouttes d'une solution de SO^4Fe .

On verse ensuite en un mince filet la liqueur d'attaque bouillante dans un *excès* (70^{cm³} à 80^{cm³} environ) de lessive à 36° B. de potasse ou de soude également à l'ébullition et légèrement diluée. On *agite bien* en effectuant le mélange; dans ces conditions, tout le molybdène passe en liqueur malgré la forte prise. On complète à 500^{cm³} dans une fiole jaugée; en tenant compte approximativement de la dilatation apparente du liquide, on peut faire la mesure à chaud (en ajoutant 8^{cm³} à 10^{cm³} au-dessus du trait de jauge), et filtrer aussitôt une partie aliquote, 250^{cm³}.

Dans ces conditions, la séparation du fer est très rapide ⁽¹⁾, l'erreur commise en négligeant le volume du précipité est de l'ordre du $\frac{1}{100}$ en valeur relative, la précision est donc suffisante pour des analyses industrielles.

La prise de 250^{cm³} est neutralisée exactement par HCl pur, en utilisant comme indicateur un papier sensible de tournesol bleu ⁽²⁾; si l'on dépasse, on revient avec un alcali; on dilue ensuite à 500^{cm³} environ, on rajoute 4^{cm³} à 5^{cm³} HCl et l'on titre après refroidissement.

(1) Nous estimons que l'erreur provenant du lavage imparfait du précipité très volumineux d'hydrate de fer est, au moins, aussi grave que celle qui consiste à négliger le volume du précipité.

(2) Le papier dont nous nous servons vire nettement au rouge pour une acidité de 1^{cm³} d'acide *normal* dans 100^{cm³} d'eau.

Le dosage complet s'effectue en 2 heures environ, tandis que le dosage au sulfure nécessite plus d'une journée.

La méthode a été vérifiée sur des essais synthétiques avec fer, c'est-à-dire des liqueurs connues de molybdate, additionnées de chlorure ferrique (nous nous sommes placés dans le cas de l'attaque de 4^e d'acier; le volume de Fe Cl^3 utilisé représentant 4^e de fer).

Du volume de chlorure titaneux versé, on a retranché d'abord l'essai à blanc, déterminé avec grand soin, comme nous l'avons indiqué plus haut, ensuite le volume de la liqueur de retour utilisée, évalué en chlorure titaneux.

L'essai à blanc a été trouvé égal à $0^{\text{cm}^3},3$. Le dosage a été effectué sur la moitié seulement de la prise; l'erreur *absolue* étant l'erreur la plus intéressante à considérer au point de vue du dosage industriel de l'acier, nous donnerons les résultats en indiquant le pourcentage en molybdène qui correspondrait à un acier attaqué sur prise de 2^e.

Essais synthétiques avec fer :

Liqueur de Ti Cl^3 $1^{\text{cm}^3} = 1^{\text{mg}},1 \text{ Fe} = 1^{\text{mg}},88 \text{ Mo}$
 Liqueur de molybdène . . . $1^{\text{cm}^3} = 1^{\text{mg}} \text{ Mo}$

Teneur en molybdène de la prise de dosage.	Molybdène pour 100 cor-respondant.	Ti Cl^3 utilisé pour la réduction.	Teneur en molybdène trouvée.	Molybdène pour 100 correspondant.
mg	cm ³	cm ³	mg	
6	0,3	3,1	5,3	0,265
10	0,5	5,4	10,1	0,500
16	0,8	8,5	15,8	0,790
20	1	10,4	19,55	0,975
30	1,5	15,6	29,3	1,465

Remarques. — 1^o Si l'acier renferme du *tungstène*, celui-ci doit être préalablement éliminé entièrement; deux insolubilisations en milieu chlorhydrique sont nécessaires.

2^o Si l'acier renferme du *chrome*, la méthode reste très exacte, le chlorure titaneux ne réduisant pas le sel chromique qui a passé dans la solution alcaline.

3° On trouvera plus loin l'étude du cas où l'acier renferme en même temps du vanadium.

REMARQUE. — *Excès d'alcali nécessaire pour la séparation du fer et du molybdène.* — La proportion de soude ou de potasse que nous avons indiquée dans le mode opératoire peut *a priori* paraître excessive; nous allons montrer qu'un grand excès est nécessaire, si l'on veut séparer tout le molybdène en une seule opération; nous supposons l'acier attaqué sur 4^g, de façon à obtenir le maximum de sensibilité dans le dosage.

Les essais ci-dessous ont été faits de la façon suivante : à 20^{cm³} de chlorure ferrique commercial, représentant 4^g de fer, on a ajouté 10^{cm³} HCl à 22° B., 50^{cm³} d'eau, et des teneurs en molybdène variables; on a d'autre part fait varier l'excès d'alcali libre; dans chaque expérience, l'alcali a été dilué à 150^{cm³}; la liqueur ferrique a été versée bouillante en un mince filet dans la liqueur alcaline également portée à l'ébullition. (Dans les conditions de dilution décrites, il n'y a pas à craindre de projection.)

Rappelons d'abord que 100^{cm³} de lessive de soude à 36° B. renferment 40^g de NaOH, que la séparation de 4^g de fer exige 8^g,56 NaOH, soit 21^{cm³},4 de lessive, que la neutralisation de 10^{cm³} d'acide chlorhydrique à 22° B. renfermant 4^g,1 de HCl, exige 4^g,47 NaOH, soit 11^{cm³},2 de lessive.

Teneur en molybdène.	Volume de lessive utilisée.	Excès calculé en NaOH.		Dosage du molybdène.	Erreur relative (pour 100).
mg	cm ³	Excès. cm ³	Excès. g	mg	
10.....	50	17,5	7	8	20
	70	37,5	15	10,1	1
20.....	50	17,5	7	18,2	18
	70	37,5	15	20,1	0,5
30.....	50	17,5	7	23,5	21,7
	70	37,5	15	29,5	1,6
40.....	50	17,5	7	30,5	23,7
	70	37,5	15	39,3	2,3

Des expériences précédentes, on peut conclure :

- 1° Que la proportion de soude à employer ne varie pas sensiblement avec la teneur en molybdène;
- 2° Qu'un excès de 7^g, pour une prise de 4^g d'acier, est nettement insuffisant;
- 3° Que l'excès de 15^g indiqué permet d'obtenir d'excellents résultats.

II. — Dosage du vanadium dans les aciers.

Nous examinerons d'abord la méthode de Lindemann, la plus généralement suivie; nous développerons ensuite la méthode que nous proposons, basée sur l'emploi du chlorure titaneux; le dosage du vanadium est possible dans des conditions analogues à celles du molybdène; nous avons pu le rendre plus simple encore, en supprimant l'emploi de la liqueur de retour, grâce à l'addition d'un indicateur qui est l'acide molybdique lui-même.

Après avoir établi l'équation de réaction, nous précisons les conditions du dosage, et en particulier de la séparation du fer et du vanadium par un alcali. Enfin nous montrerons que la méthode au chlorure titaneux fournit une solution élégante du dosage des aciers renfermant à la fois molybdène et vanadium.

La méthode de Lindemann est la suivante : attaque de l'acier à l'eau régale, évaporation à sec avec un excès de HCl pour éliminer NO^3H ; *extraction du fer à l'éther*; le vanadium reste dans la solution non éthérée; évaporation jusqu'aux fumées blanches en présence de SO^4H^2 ; le vanadium est réduit à l'état d'oxyde V^2O^4 ; ce dernier est alors oxydé, à chaud (60^0), en milieu concentré (150^{cm^3} environ) avec une liqueur titrée de MnO^4K ; on utilise en général la liqueur de dosage de fer, étendue 4 fois $1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{g}},0025\text{ Fe} = 0^{\text{g}},00227\text{ V}$; la valeur en vana-

dium du centimètre cube de $\text{Mn O}^4 \text{K}$ est donc relativement élevée; *a priori*, le dosage ne sera précis que si aucune impureté ne réagit sur le permanganate.

Cette méthode ne donne de résultats acceptables que pour les teneurs élevées ≥ 1 pour 100; appliquée à des aciers sans vanadium, elle fournit des chiffres représentant au moins 0,100 pour 100 et pouvant atteindre 0,200 pour 100. Comme un certain nombre d'aciers au vanadium n'ont qu'une teneur de 0,2, 0,3 pour 100, les résultats obtenus par cette méthode n'ont donc aucun sens.

Ces erreurs tiennent à plusieurs causes :

1^o Nous avons observé souvent qu'une partie du fer, non extrait à l'éther, était incomplètement oxydée, et par suite consommait du permanganate (l'élimination du fer par l'éther n'est en effet à peu près complète qu'en milieu exclusivement chlorhydrique; or une seule évaporation avec un excès de H Cl ne suffit pas pour éliminer tout l'acide azotique).

On peut remédier *apparemment* à cet inconvénient en rajoutant, avant le titrage, du $\text{Mn O}^4 \text{K}$ en excès; on réduit ensuite l'excès de permanganate et l'acide vanadique formé par une solution de sel ferreux; mais pour titrer ensuite $\text{V}^2 \text{O}^4$ obtenu, il faut déterminer la limite d'oxydation du sel ferreux; on utilise la touche au ferrieyanure de potassium : quand l'excès de sel ferreux est oxydé, la touche cesse d'être verdâtre pour devenir jaune; malheureusement cette opération manque absolument de précision⁽¹⁾, et l'on ne peut obtenir de résultats convenables qu'en faisant plusieurs essais successifs (réduction, oxydation) et prenant la moyenne.

2^o Si l'acier renferme 3 à 5 pour 100 de *chrome* ou de

(1) Les écarts obtenus en recommençant l'expérience atteignent plusieurs divisions de $\text{Mn O}^4 \text{K}$.

nickel, le virage devient très difficile à saisir en raison de la teinte verte; or, un grand nombre d'aciers à outils renfermant du vanadium sont à teneur élevée en chrome.

3° Nous signalons enfin que pour obtenir un virage net, c'est-à-dire une teinte rose persistant à la fin de l'oxydation, il faut effectuer le titrage non pas à froid comme quelques auteurs l'indiquent, mais à *chaud* (60°).

Méthode au chlorure titaneux. — Dans des conditions tout à fait analogues à celles du dosage du molybdène, l'acide vanadique, V^2O_5 , est réduit par le chlorure titaneux, à l'état d'oxyde bleu, V^2O_4 .

Pour le vérifier, nous avons réduit des liqueurs titrées de métavanadate d'ammoniaque. 0^g,200 de ce sel, purifié par cristallisation, ont donné à la calcination un poids d'acide vanadique de

$$\left. \begin{array}{l} 0^g,154 \\ 0^g,155 \end{array} \right\} \text{théorique (0}^g,1557),$$

2^g,29 de ce sel ont été dissous dans l'eau chaude; la solution, après refroidissement, a été étendue à 1^l (1^{cm³} = 0^g,001 V).

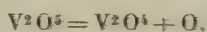
Les expériences ont été faites de la façon suivante :

A un volume de 500^{cm³} d'eau, acidulée par 5^{cm³} H Cl à 22° B., nous avons ajouté des teneurs croissantes en vanadium; dans la liqueur obtenue, nous avons versé un excès de chlorure titaneux qui a été dosé avec la liqueur de retour, Fe Cl³.

Liqueur de TiCl³..... 1^{cm³} = 1^{mg},02 Fer

Teneur en vanadium de l'essai.	TiCl ³ versé.	FeCl ³ versé.	TiCl ³ utilisé pour la réduction, évalué en fer.
^{mg} 5	^{cm³} 6,5	^{cm³} 1,2	^{mg} 5,43
10	12,1	1,5	10,84
15	18,2	2,35	16,2

Si l'on admet l'équation de réduction



à 56 de fer correspondent 51 de vanadium; les chiffres de vanadium calculés d'après cette équation sont donc respectivement

$$4^{\text{mg}}, 95, \quad 9^{\text{mg}}, 86, \quad 14^{\text{mg}}, 75;$$

ils reproduisent la teneur initiale de l'essai à près du $\frac{1}{100}$ en valeur relative.

Nous n'insistons pas davantage sur le dosage effectué dans les conditions analogues à celles du dosage du molybdène, parce que nous avons pu ultérieurement le simplifier, en *supprimant l'emploi de la liqueur de retour*. Nous ajoutons à la liqueur de vanadate un indicateur, qui est l'acide molybdique (1).

En effet, l'expérience montre que si l'on verse du chlorure titaneux dans une liqueur peu acide de vanadate et de molybdate, *préalablement additionnée de sulfocyanure*, l'acide molybdique ne se réduit effectivement que lorsque tout l'acide vanadique a passé à l'état d'oxyde V^2O^3 ; à ce moment seulement la teinte jaune or, caractéristique du molybdène, *persiste par agitation*, et monte par addition d'une goutte ou deux de chlorure titaneux; le virage est excessivement net et peut très bien se saisir à une goutte.

Si l'on examine la réaction de plus près, on constate qu'en réalité l'acide molybdique commence bien à se réduire, mais l'oxyde Mo^2O^3 formé réduit au fur et à mesure l'acide vanadique en se réoxydant lui-même en acide molybdique. En effet, si l'on verse goutte à goutte le chlorure titaneux,

(1) Nous y avons été conduit par l'étude des aciers au molybdène-vanadium.

sans agiter, on aperçoit des stries jaunes; la coloration disparaît par agitation.

Nous montrerons l'influence de l'acidité libre sur la réaction; donnons d'abord quelques expériences de vérification, faites en milieu très peu acide.

Expériences de vérification. — Nous allons d'abord vérifier l'exactitude du procédé dans des essais synthétiques sans fer. La liqueur de vanadium utilisée est la liqueur de VO^3 Am telle que $1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{g}},001 \text{ V}$.

Dans le même volume d'eau, 500^{cm^3} , on a versé des volumes croissants de liqueur de vanadium; dans chaque essai, on a ajouté 3^{cm^3} de la liqueur de molybdène ($1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{g}},001 \text{ Mo}$), $1^{\text{cm}^3} \text{ H Cl}$ pur, mesuré à la burette au $\frac{1}{20}$, et 20^{cm^3} de la solution de sulfocyanure à 100^{g} par litre.

Liqueur de TiCl^3 $1^{\text{cm}^3} = 1^{\text{mg}},03 \text{ Fe} = 0^{\text{mg}},937 \text{ V}$

Teneur de l'essai en vanadium.	Volume de TiCl^3 versé.	Valeur trouvée.	Erreur relative.
5^{mg}	$\left\{ \begin{array}{c} 5,3 \\ 5,25 \end{array} \right\}$	$4,93$	$0,014$
10	$\left\{ \begin{array}{c} 10,6 \\ 10,6 \end{array} \right\}$	$9,93$	$0,007$
20	$\left\{ \begin{array}{c} 21 \\ 20,9 \end{array} \right\}$	$19,6$	$0,02$
40	$\left\{ \begin{array}{c} 41,9 \\ 41,8 \end{array} \right\}$	$39,2$	$0,02$

On retrouve à une grande approximation la teneur initiale de l'essai.

Influence de l'acidité libre. — A un même volume d'eau, 500^{cm^3} , renfermant une même teneur en vanadium, 10^{mg} , et additionné de 3^{cm^3} de la liqueur de molybdène

($1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{g}},001 \text{ Mo}$),

de 20^{cm³} de la solution de sulfocyanure, on a ajouté un volume variable de H Cl pur, mesuré à la burette.

Liqueur de TiCl₃..... 1^{cm³} = 1^{mg},03 Fe = 0^{mg},937 V

Volume de H Cl. Volume de TiCl₃. Valeur trouvée. Erreur relative.

cm ³	cm ³	mg	
1	$\left\{ \begin{array}{l} 10,6 \\ 10,6 \end{array} \right\}$	9,93	0,007
2	$\left\{ \begin{array}{l} 10,6 \\ 10,5 \end{array} \right\}$	9,88	0,012
3	$\left\{ \begin{array}{l} 10,3 \\ 10,4 \end{array} \right\}$	9,7	0,03
4	$\left\{ \begin{array}{l} 10,1 \\ 10,2 \end{array} \right\}$	9,5	0,05
5	$\left\{ \begin{array}{l} 9,8 \\ 9,8 \end{array} \right\}$	9,2	0,08
10	$\left\{ \begin{array}{l} 9,1 \\ 9,2 \end{array} \right\}$	8,66	0,13

Ainsi quand l'acidité libre croît, l'erreur relative augmente rapidement; il est vraisemblable que dans ce cas la réduction de l'acide molybdique persiste, avant que tout l'acide vanadique soit réduit.

L'acidité correcte (< 4^{cm³} H Cl à 22° B. par litre) est très facile à réaliser quand on effectue la neutralisation au papier de tournesol sensible.

Influence de la concentration en vanadium. — Nous avons fait les expériences suivantes :

A un même volume de liqueur, 200^{cm³}, renfermant 1^{cm³} H Cl à 22° B., nous avons ajouté 3^{cm³} de liqueur de molybdène (1^{cm³} = 0^g,001 Mo), 15^{cm³} de sulfocyanure, et des teneurs croissantes en vanadium :

Liqueur de VO³Am..... 1^{cm³} = 1^{mg} vanadium

Liqueur de TiCl₃..... 1^{cm³} = 1^{mg},001 fer = 0^{mg},91 vanadium

T.

7

Volume de la liqueur de vanadium.	Volume d'eau.	Volume de TiCl ³ utilisé pour la réduction.	Valeur trouvée en vanadium.	Erreur relative.
5 cm ³	195 cm ³	5,35 cm ³	4,87 mg	0,026
10	190	10,75	9,78	0,022
15	185	16,35	14,9	0,006
25	175	27,3	24,85	0,006
50	150	53,8	48,9	0,022

Quand la concentration en vanadium croît, les résultats obtenus restent excellents.

La méthode est donc applicable aux ferro-vanadiums ⁽¹⁾.

Application au dosage du vanadium dans les aciers. — L'attaque se fait dans les mêmes conditions que pour les aciers au molybdène; mais la séparation quantitative du vanadium par les alcalis est plus délicate.

L'hydrate de fer a en effet un pouvoir absorbant considérable pour l'acide vanadique; pour qu'une seule séparation donne tout le vanadium dans la liqueur alcaline, il faut que la proportion d'hydrate de fer ne soit pas trop élevée, bien qu'il y ait un excès d'alcali. L'attaque est faite sur 1^g ou 1^g,5 seulement, et l'on utilise quand même pour la séparation du fer 100^{cm³} d'une lessive alcaline à 36° B.

Le coefficient du vanadium étant approximativement deux fois plus faible que celui du molybdène, la précision du dosage reste du même ordre, bien que la prise soit plus

⁽¹⁾ Nous indiquons plus loin que la séparation du fer et du vanadium par les alcalis est plus délicate que celle du molybdène.

Dans le cas des ferro-vanadiums, en raison de l'importance de la teneur, il sera donc nécessaire de s'assurer que l'hydrate de fer n'a pas retenu de vanadium.

faible; si l'on veut opérer sur prise plus forte, on réunit deux prises de 1^g,5, après séparation par les alcalis (1).

Essais synthétiques avec fer. — Les essais synthétiques que nous donnons ont été faits par le *manipulateur lui-même* chargé de doser le vanadium au laboratoire; le dosage a été effectué sur la moitié de la prise.

Teneur en fer de l'essai.	Teneur en vanadium de la prise de dosage.	Pourcentage correspondant de vanadium, calculé pour une prise de 1 ^g .	Valeur trouvée (V pour 100).
1 ^g	5 ^{mg}	0,5	0,510 0,480
1,5	5	0,5	0,485 0,470
1	10	1	0,985 0,970
1	15	1,5	1,475 1,490

Comme dans le cas du molybdène, le dosage ne demande que *deux* heures environ, contrairement au dosage par la méthode de Lindemann, qui exige au moins 6 heures; les résultats sont précis; nous avons dosé en particulier par ce procédé deux aciers *standards* du *Bureau of Standards* de Washington.

(1) On peut aussi séparer la majeure partie du fer par la méthode de Rothe, après évaporation à sec en milieu chlorhydrique, et reprise par cet acide jusqu'à consistance sirupeuse; on peut facilement dans ces conditions attaquer 5^g et même 10^g d'acier. Après avoir chassé l'éther du résidu aqueux renfermant tout le vanadium, on continue d'après la méthode indiquée plus haut.

Méthode
au chlorure titanéux.

Valeurs trouvées en Amérique
dans des laboratoires différents.

Acier au vanadium seul.

0,145	} moy. 0,150	0,143	0,124	} moy. 0,150
0,155		0,147	0,140	
0,150		0,160	0,168	

Acier au Cr V.

0,180	} moy. 0,183	0,204	0,220	} moy. 0,207
0,190		0,207	0,206	
0,180		0,216	0,224	
		0,185	0,194	

Influence de l'excès d'alcali sur la séparation du fer et du vanadium. — Pour déterminer l'excès d'alcali nécessaire pour obtenir tout le vanadium en solution, dans une seule séparation, nous avons effectué une série d'essais synthétiques, où nous avons fait varier respectivement la teneur en fer, la teneur en vanadium et la concentration en alcali; toutes les expériences que nous citons ont été faites avec une lessive de soude à 36° B.; on se reportera pour le détail des expériences à ce que nous avons dit plus haut à propos de la séparation du fer et du molybdène.

Teneur en fer.	Teneur en vanadium.	Volume de lessive de soude.	Excès.	Excès calculé en Na OH.	Dosage du vanadium.	Erreur relative pour 100.
		cm ³	cm ³	g	mg	
0,200	10	22	10	4	9,2	8
		32	20	8	9,8	2
0,200	20	22	10	4	18,5	7,5
		32	20	8	19,5	2,5
0,5	10	24	10	4	8,4	16
		34	20	8	8,95	10,5
		64	50	20	9,85	1,5

Teneur en fer.	Teneur en vanadium.	Volume de lessive de soude.	Excès.	Excès calculé en NaOH.	Dosage du vanadium.	Erreur relative pour 100.
0,5	20	24	10	4	16,8	16
		34	20	8	18	10
		64	50	20	19,5	2,5
1	10	40	23,5	9,5	8,2	18
		60	43,5	17,5	8,8	12
		80	63,5	25,5	9,6	4
		100	83,5	35,5	9,85	1,5
1	20	40	23,5	9,5	16	20
		60	43,5	17,5	17,5	12,5
		80	63,5	25,5	18,6	7
		100	83,5	33,5	19,5	2,5
1	30	40	23,5	9,5	24	20
		60	43,5	17,5	26	13,3
		80	63,5	25,5	27,6	8
		100	83,5	33,5	28,5	5
2	10	45	20	8	6,4	36
		65	40	16	7,4	26
		85	60	24	8,2	18
		105	80	32	9,5	5

Les expériences qui précèdent montrent : 1^o Que pour un même excès d'alcali libre, et une même teneur en vanadium, la fraction du vanadium qui reste dans le fer croît très rapidement avec la teneur en fer.

Par exemple, pour un excès de 8^g Na OH, et une teneur en vanadium de 0^g,010, l'erreur qui n'est que 2 pour 100, dans le cas de 0^g,2 de fer, passe à 36 pour 100, pour une teneur en fer de 2^g.

2^o Que pour une teneur en fer donnée, et un excès d'alcali donné, l'influence de la concentration en vanadium, *du moins dans les teneurs utilisées, qui sont celles des aciers*, paraît négligeable.

3^o Que la séparation du vanadium et du fer par un

alcali en excès est délicate, et beaucoup moins facile que celle du molybdène.

La séparation du fer dans les *ferro-vanadiums*, en particulier, devra être particulièrement soignée, en raison de l'importance de la teneur (40 à 50 pour 100 de V); on attaquera le ferro-alliage sur 0^g,25; on effectuera deux séparations avec un excès d'alcali, soit 60^{cm³} de lessive à 36° B.

Remarque. — Pour rechercher le vanadium retenu par l'hydrate de fer, on redissout le précipité, et l'on effectue une nouvelle séparation. Au lieu de faire le dosage par la méthode précédente, on peut utiliser la méthode colorimétrique, spécifique, et plus sensible. Cette méthode a été décrite par Maillard (*Bull. Soc. ch.*, t. XXIII, 1900); nous signalons que pour obtenir des teintes pures, il est nécessaire, avant la séparation du fer par la soude, de détruire *entièrement* les dérivés nitrés constituant les teintes Eggertz et qui passent en liqueur alcaline; une ébullition de plusieurs minutes avec un excès de persulfate (5^{cm³} à 10^{cm³} de la solution saturée) permet d'obtenir ce résultat. La méthode est très sensible et permet d'apprécier très facilement 0^{mg},1 de vanadium dans 50^{cm³} de liqueur.

Aciers au molybdène-vanadium. — Les dosages du vanadium et du molybdène ⁽¹⁾ sont faits sur prises différentes.

Pour obtenir le maximum de précision, on fixe le poids d'acier à attaquer d'après les indications données pour le dosage respectif de ces deux métaux; c'est-à-dire on pèse 1^g de métal pour le dosage du vanadium; deux fois 4^g

⁽¹⁾ Pour déceler le molybdène, nous utilisons la réaction que nous avons signalée (p. 82).

Pour reconnaître le vanadium, nous utilisons la réaction à l'eau oxygénée, très sensible, et spécifique.

pour le dosage du molybdène : sur la première prise de 4^e ou plutôt *sur la moitié*, on dose le vanadium existant dans la liqueur alcaline (1); sur la deuxième, on dose l'ensemble molybdène et vanadium, comme s'il ne s'agissait que du molybdène, c'est-à-dire en n'ajoutant le sulfocyanure qu'à la fin de la réduction.

Nous détaillerons le calcul du dosage du molybdène, par différence, sur l'un des essais que nous donnons.

Essais synthétiques avec fer.

Pourcentage de l'acier.		Valeurs trouvées.	
Mo.	V.	Mo.	V.
0,5	0,5	0,470	0,485
1	0,5	0,960	0,490
0,150	1	0,120	0,985

Nous indiquons ci-dessous les divers résultats relatifs au dosage du molybdène, dans le dernier essai.

a. Dosage du vanadium sur la prise d'essai du molybdène :

Liqueur de TiCl_3 : $1\text{ cm}^3 = 1^{\text{mg}},07\text{ Fe}$.

	cm^3		
TiCl_3 versé...	15,3		
Essai à blanc..	0,3		
TiCl_3 utilisé...	15	Valeur en fer correspondante..	16 ^{mg}
		V pour 100 correspondant....	0,730

b. Dosage de l'ensemble :

	cm^3		
TiCl_3 versé...	20,4		
Essai à blanc..	0,3		
TiCl_3 utilisé..	20,1	Valeur en fer correspondante..	21,6
FeCl_3 utilisé..	4,2	»	» 4,2

(1) Ce chiffre ne donne pas la valeur exacte du pourcentage du vanadium puisque la prise est de 4^e, mais il représente très exactement le vanadium qui a passé en liqueur.

Valeur en fer du chlorure titaneux utilisé pour la réduction de l'ensemble, molybdène et vanadium.....	17,4
Valeur en fer du chlorure titaneux utilisé pour la réduction du molybdène seul.....	17,4 — 16 = 1,4
Molybdène correspondant.....	$1,4 \times 1,714 = 2,4$
Mo pour 100.....	0,120

On retrouve 0,120 pour 100 au lieu de 0,150 pour 100. L'approximation est excellente; il n'en est pas de même pour le vanadium, ainsi que nous le savions *a priori*; malgré l'excès énorme de soude, une proportion considérable de vanadium (27 pour 100), reste avec l'hydrate de fer.

Cette méthode nous paraît très intéressante dans l'analyse des aciers au molybdène-vanadium; la séparation de ces deux éléments est une opération des plus délicates, surtout dans le cas des faibles teneurs voisines de 0,2, 0,3 pour 100 (1). Dans le procédé que nous venons de décrire on n'effectue pas d'autre séparation que celle du fer; la précision du dosage, sa rapidité nous le font recommander vivement.

En particulier, nous avons pu ainsi affirmer et doser des traces de molybdène ($< 0,100$ pour 100) dans des aciers à outils au chrome, tungstène, vanadium (18 pour 100 W, 1 pour 100 V), les ferro-tungstènes renfermant parfois un peu de molybdène.

Remarques. — 1. Si l'acier renferme du tungstène, on doit l'éliminer par deux évaporations à sec, en milieu chlorhydrique; nous verrons plus loin en effet que le chlorure titaneux réduit l'acide tungstique.

2. Dans le dosage des aciers, la séparation du fer par les alcalis laisse passer des traces de fer ($0^{\text{mg}},1$ à $0^{\text{mg}},2$)

(1) Voir à ce sujet TREADWELL, *Analyse quantitative* (loc. cit., p. 290, 624).

qui suffisent à donner une coloration rose avec le sulfocyanure; dans le titrage de l'acide vanadique, *ces traces de sel ferrique ne sont réduites qu'après l'acide vanadique*; quand la teinte rose du sulfocyanure ferrique disparaît, l'acide molybdique servant d'indicateur commence à se réduire et la teinte jaune apparaît. Cet ordre, dans la réduction par Ti Cl^3 , est des plus intéressants.

III. — Recherches de traces de tungstène.

Les solutions acides de tungstate alcalin sont réduites par le chlorure titaneux à l'état d'oxyde bleu insoluble.

Pour de très faibles concentrations en tungstène et en acide libre, on obtient un oxyde bleu colloïdal qui ne précipite qu'au bout d'un certain temps.

La teinte obtenue, d'un très beau bleu, peut permettre un dosage colorimétrique si l'échantillon à doser et les titres sont faits en même temps.

Au point de vue *qualitatif*, l'emploi du chlorure titaneux est supérieur à l'emploi du zinc; on supprime le dégagement de gaz et la réaction est plus sensible, ainsi qu'on va le voir.

Étude de la réaction. — Nous sommes partis d'une liqueur de tungstate de soude ($1^{\text{cm}^3} = 0^{\text{g}},001 \text{ W}$) obtenue à partir d'acide tungstique pur ⁽¹⁾; ce dernier a été fondu avec du carbonate de soude chimiquement pur.

L'expérience montre que pour des concentrations en tungstène $< 0^{\text{g}},100$ par litre, et une acidité *très* faible [quelques centimètres cubes (2^{cm^3} à 3^{cm^3}) de H Cl *normal* dans 50^{cm^3} de liqueur], on obtient une teinte stable,

(1) Ce dernier a été chauffé dans un courant d'oxygène vers 800° . Nous nous sommes assuré, avec l'acide fluorhydrique, qu'il ne renfermait pas de silice.

l'oxyde colloïdal ne commençant à précipiter qu'au bout d'un temps assez long (30 à 60 minutes environ).

Construisons une échelle de titres dans ces conditions; en faisant varier ensuite dans une série d'essais, d'une part l'acidité libre quand la concentration en tungstène reste constante, d'autre part la teneur en tungstène pour une acidité libre donnée, nous légitimerons les conditions du dosage et fixerons les limites entre lesquelles il est possible.

Pour éviter l'influence du facteur temps, nous avons versé le chlorure titaneux au même instant dans les titres et les essais préparés à l'avance.

Échelle de titres : liqueur de $W = 1^{cm^3} = 1^{mg} W$.

Nous avons déterminé préalablement la basicité de la liqueur de tungstate : 10^{cm^3} de cette liqueur, étendue à 100^{cm^3} d'eau, ont été titrés avec HCl normal, en présence d'hélianthine; on a dû verser 2^{cm^3} HCl normal. La neutralisation de la liqueur de tungstène exige donc par centimètre cube $0^{cm^3},2$ d'acide normal.

Dans tous les titres, nous avons ajouté un excès de 3^{cm^3} HCl normal.

Nous donnons ci-dessous leur composition :

Teneur en W.	Volume		
	d'acide normal.	de $TiCl_3$.	d'eau.
1 mg	3,2 cm³	2 cm³	43,8 cm³
2	3,4	2	42,6
3	3,6	2	41,4
4	3,8	2	40,2
5	4	2	39
6	4,2	2	37,8

Influence de l'acidité libre. — Les essais ont porté sur le titre 3, dans lequel on a fait varier l'acidité libre.

Volume			Valeur trouvée.
d'acide normal. cm ³	de TiCl ₃ . cm ³	d'eau. cm ³	
5,6	2	39,4	$\left\{ \begin{array}{l} 2,8 \\ 3 \end{array} \right.$
8,6	2	36,4	
10,6	2	34,4	$\left\{ \begin{array}{l} 2,75 \\ \text{la liqueur se trouble} \\ \text{rapidement} \end{array} \right.$
20	2	25	
30	2	15	trouble net, lecture difficile
40	2	5	trouble net

Précision de la lecture. — Avec un peu d'habitude, on peut apprécier 0,25; l'échelle de teintes montant d'ailleurs très vite, on peut intercaler les titres intermédiaires 1,5, 2,5 ce qui facilite la lecture.

La lecture des derniers échantillons est impossible, en raison de la précipitation de l'oxyde.

Si l'on abandonne à l'air les divers essais, on observe les phénomènes suivants :

Les échantillons très peu acides se décolorent complètement au bout d'un certain temps; la liqueur obtenue renferme un *louche* blanchâtre d'acide tungstique hydraté.

Dans les derniers essais, au contraire, la décoloration complète est plus lente : il reste, au fond des verres, un précipité bleuâtre qui ne devient blanc qu'au bout d'un intervalle d'une nuit; la liqueur surnageante étant parfaitement claire.

L'explication en est facile : dans les échantillons très peu acides, l'oxyde colloïdal est à grains très fins; la surface d'oxydation à l'air est considérable, c'est pourquoi la décoloration totale de la liqueur est plus rapide; dans les essais nettement acides, au contraire, l'oxyde bleu a précipité en *gros grains* : l'oxydation à l'air est plus lente en raison de leur moindre surface.

La finesse des grains de l'oxyde colloïdal nous permet

de comprendre pourquoi la réaction au chlorure titaneux, faite en milieu très peu acide, est plus sensible que la réaction faite avec le zinc, en milieu nettement acide ⁽¹⁾. La coloration bleue est répartie sur une surface beaucoup plus grande et donne à l'œil l'impression d'une intensité plus forte.

Les essais indiqués dans le Tableau précédent montrent l'importance toute particulière de l'acidité libre du milieu. En utilisant une acidité de 3^{cm³} à 4^{cm³} seulement d'acide *normal* dans 50^{cm³} de liqueur, on obtient d'excellents résultats ⁽²⁾, le papier de tournesol sensible dont nous avons déjà parlé plusieurs fois permet d'effectuer la neutralisation très exactement et de réaliser par suite l'acidité voulue.

Influence de la concentration en tungstène. — En examinant l'échelle de titres construite d'après les indications ci-dessus, on constate l'apparition d'un léger trouble dans les titres 5 et 6 au bout de 10 à 15 minutes.

Au contraire, les titres 1, 2, 3, 4 sont encore très transparents au bout de 30 à 45 minutes. On peut d'ailleurs s'assurer de leur stabilité en reproduisant un même titre au bout d'un temps variable.

Voici par exemple les lectures obtenues sur le titre 2 fait à des intervalles de temps différents :

Intervalle.	Lecture.
10 minutes.....	2
	1,75
20 » 	2,25
	2
30 » 	2,25

⁽¹⁾ Pour obtenir une attaque sensible du zinc, on est en effet conduit à se mettre en milieu nettement acide.

⁽²⁾ Les résultats obtenus sont d'ailleurs constants à 0^{mg},2 de tungstène près, malgré la faible variation d'acidité possible.

Le dosage s'applique donc à la détermination de très faibles teneurs en tungstène, inférieures à 5^{mg} de tungstène dans 50^{cm³}, soit 0^g,100 W par litre.

Applications. — 1^o Nous avons vu que l'emploi du chlorure titaneux rendait la réaction qualitative bien connue du tungstène (oxyde bleu) beaucoup plus sensible.

On peut apprécier, en profondeur, dans des tubes étroits à fond plat, 1^{mg} WO₃ dans 200^{cm³} de liqueur.

2^o Dans la recherche de *traces* de tungstène, le dosage colorimétrique précédent peut rendre des services.

Supposons, par exemple, qu'on ait à rechercher 0,2, 0,3 W dans des alliages, *riches en silicium* (nous avons eu par exemple à analyser des alliages nickel-zirconium renfermant 8 pour 100 Si et 0,25 pour 100 de W); il est impossible de reconnaître l'acide tungstique dans le résidu de l'évaporation à sec; la méthode précédente permet à la fois de le déceler et de le doser avec précision. Après élimination de la silice à l'acide fluorhydrique, on fond le résidu avec quelques grammes de CO₃ Na² chimiquement pur bien exempt de silice; on reprend par très peu d'eau, on neutralise exactement au papier sensible de tournesol, on ajoute 3^{cm³} à 4^{cm³} de HCl normal; après refroidissement, on étend au même volume que les titres après avoir ajouté 2^{cm³} d'une solution de TiCl₃ (1^{cm³} = 0^g,001 Fe environ) ⁽¹⁾; on compare l'échantillon à une échelle de titres préparés au même instant.

De même, dans les minerais de tungstène, attaqués par fusion aux carbonates alcalins, on peut rechercher par ce procédé le tungstène retenu par le précipité de fer et de manganèse (on retrouve en général 2^{mg} à 3^{mg} d'acide tungstique).

⁽¹⁾ L'influence des sels alcalins sur la teinte est négligeable; on peut d'ailleurs introduire dans les titres la même teneur en sel marin.

IV. — Autres réductions.

Nous signalons seulement, pour mémoire, que le chlorure titaneux réduit le permanganate à l'état de sel manganueux, les chromates à l'état de sels chromiques, les sels cuivriques à l'état de sels cuivreux; les sels uraniques, cériques, à l'état de sels uraneux, céreux.

Par contre, nous n'avons trouvé aucune réduction des composés au maximum de la série de l'étain : étain, arsenic, antimoine.

Comme réducteur, le chlorure titaneux est moins énergique que le zinc, et pour cette raison permet des réductions ménagées. Les réductions de Mo O_3 , V^2O_5 en sont des exemples. Son emploi dans le dosage du manganèse et du chrome, par la méthode au persulfate, est impossible, en raison du milieu chlorhydrique.

V. — Conclusions.

Nous résumerons dans un dernier Chapitre les divers résultats que nous avons obtenus.

1^o Nous avons précisé les conditions opératoires dans lesquelles nous effectuons le dosage du carbone total par combustion, déjà décrit depuis plusieurs années et appliqué dans certaines usines. Nous avons montré que l'on pouvait obtenir *en quelques minutes* non seulement un dosage approximatif, mais des résultats très précis; nous recommandons en particulier, dans le dosage volumétrique, l'usage du tube absorbeur que nous utilisons, et qui permet un véritable *lavage méthodique* du gaz.

2^o Nous avons décrit un dosage original du soufre dans les aciers, par combustion dans l'oxygène, à *température voisine de 1200°*; le gaz sulfureux produit traverse un absorbeur à iode; l'excès d'iode est titré en présence

d'amidon soluble, par une liqueur équivalente d'hypo-sulfite.

Les résultats sont obtenus *en quelques minutes*; ce procédé, particulièrement simple, se recommande dans le contrôle de la désulfuration du bain d'acier.

3^o Nous avons repris la méthode de dosage du manganèse, au persulfate, en présence de nitrate d'argent (oxydation à l'état de MnO^4H).

Nous avons d'abord précisé les conditions où cette méthode donne des résultats *fidèles et exacts, quelle que soit la teneur en manganèse* : à cet effet, nous ne détruisons pas l'excès de persulfate, l'ébullition entraînant une réduction partielle de l'acide permanganique; la concentration en nitrate d'argent employée croît avec la teneur en manganèse; pour les teneurs supérieures à 3 pour 100, nous ajoutons 1^{cm³} à 2^{cm³} d'acide fluorhydrique.

Nous avons étendu cette méthode à *tous les produits sidérurgiques*, en particulier aux aciers spéciaux. Ce procédé de *dosage direct*, sans séparation préalable du manganèse ou du chrome, présente un avantage très net sur les méthodes anciennement utilisées. Il est à la fois *sensible, spécifique et rapide*.

4^o Nous avons cherché à rendre la méthode au phosphomolybdate aussi rapide que les précédentes, tout en lui conservant sa précision relative.

Les conditions opératoires que nous avons décrites découlent de l'étude critique que nous en avons faite. Pour obtenir, *avec une seule précipitation*, des résultats exacts, nous n'ajoutons pas d'autre nitrate d'ammoniaque que celui que renferme le réactif molybdique, nous effectuons la précipitation en milieu très nitrique, en la rendant immédiate par agitation.

Les résultats obtenus sont aussi précis que ceux que l'on obtient par la méthode gravimétrique; le procédé s'étend d'ailleurs avec succès aux fontes, aux fontes

Thomas, et fournit même un dosage approximatif des scories de déphosphoration.

5° La méthode au persulfate nous a permis un dosage original du chrome, à la suite du manganèse.

Par ce procédé, on obtient *en quelques minutes*, avec une précision qui atteint facilement $\frac{2}{100}$ en valeur relative, les deux teneurs en manganèse et en chrome; il s'applique sans modification à tous les aciers, même aux aciers renfermant à la fois chrome et vanadium; sa *simplicité*, sa *généralité*, sa *rapidité* le rendent très intéressant.

6° Nous avons développé quelques exemples de l'application à la volumétrie d'un réducteur encore peu connu, et cependant plein d'intérêt, le chlorure titaneux.

Au point de vue *qualitatif*, il nous a permis de donner deux réactions caractéristiques très sensibles des deux métaux, tungstène et molybdène.

Au point de vue *quantitatif*, nous l'avons appliqué au dosage dans les aciers de deux métaux spéciaux, *molybdène*, *vanadium*, dont l'analyse par les procédés habituels est longue et délicate. Après séparation de ces deux métaux par un *excès* d'alcali, la réduction s'effectue en milieu peu acide et donne des oxydes de formule bien définie, Mo^2O^5 , V^2O^4 .

Dans le cours de cette étude, nous avons signalé que l'ordre de réduction, en milieu faiblement acide, était le suivant :

Acide vanadique $\rightarrow$ chlorure ferrique $\rightarrow$ acide molybdique.

On peut penser que cette succession des réactions correspond à des phénomènes thermiques d'ordre de grandeur décroissant. La détermination des chaleurs d'oxydation des composés de réduction obtenus serait intéressante à déterminer.

Nous avons signalé d'autres applications possibles de ce réducteur; nous espérons pouvoir en faire une étude

systématique; les quelques conséquences heureuses, que nous en avons déduites, suffisent à en montrer tout l'intérêt.

Nous pensons que les méthodes que nous venons d'exposer pourront rendre des services non seulement aux chercheurs du laboratoire, mais aussi aux industriels soucieux de suivre leurs fabrications d'une façon plus scientifique.

Nous croyons devoir signaler que ces méthodes ont été soumises à l'épreuve d'un long usage dans un important laboratoire industriel et que nous en avons suivi de très près l'application. Nous serions heureux de les voir essayées dans d'autres laboratoires et désireux de recevoir les observations ou objections que leur application pourrait suggérer.

Vu et approuvé :

Paris, le 20 mars 1919.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 20 mars 1919.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. POINCARÉ.



TABLE DES MATIÈRES.

PREMIÈRE PARTIE

	Pages.
Dosage du carbone total, par combustion dans l'oxygène.....	4
Dosage du soufre total, par combustion dans l'oxygène.....	12
Dosage du manganèse dans les produits sidérurgiques.....	16
Dosage rapide du phosphore.....	42

DEUXIÈME PARTIE

Dosage du chrome dans les aciers.....	61
Préparation du chlorure titaneux.....	73
Dosage du molybdène dans les aciers.....	76
Dosage du vanadium dans les aciers.....	92
Aciers au molybdène-vanadium.....	102
Recherche et dosage de traces de tungstène.....	105
CONCLUSIONS.....	110

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Procédés d'étude des propriétés magnétiques des
substances ferromagnétiques.

Vu et approuvé :

Paris, le 20 mars 1919.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 20 mars 1919.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. POINCARÉ.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}

59965 Quai des Grands-Augustins, 55.
